

PCT/JP 2005/000629

13.1.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

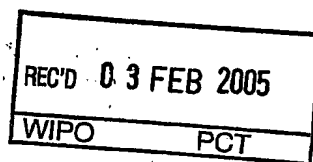
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 4 年   1 月 1 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 4 - 0 0 9 1 4 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [J P 2 0 0 4 - 0 0 9 1 4 9]

出 願 人      住 友 化 学 株 式 会 社  
Applicant(s):

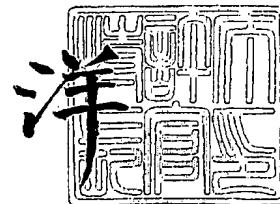


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 0 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 4 - 3 1 0 1 4 0 6

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P156635  
【提出日】 平成16年 1月16日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 A01N 37/34  
C07C255/09  
C07D207/30  
C07D231/10  
C07D233/54  
C07D237/04

【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県宝塚市高司四丁目 2 番 1 号 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 光寺 弘匡

【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県宝塚市高司四丁目 2 番 1 号 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 大高 健

【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県宝塚市高司四丁目 2 番 1 号 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 藤原 淳

【特許出願人】  
【識別番号】 000002093  
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100093285  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 久保山 隆  
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】  
【識別番号】 100113000  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 中山 亨  
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】  
【識別番号】 100119471  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 榎本 雅之  
【電話番号】 06-6220-3405

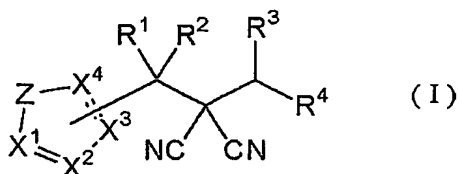
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 010238  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0212949

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (I)



〔式中、

$R^1$  はハロゲン原子で置換されていてもよい C 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルキニル基又は水素原子を表し、

$R^2$  はハロゲン原子で置換されていてもよい C 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 1～C 5 アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルキニル基、シアノ基又は水素原子を表し、

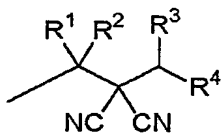
$R^3$  及び  $R^4$  は各々ハロゲン原子で置換されていてもよい C 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 3～C 5 シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 4～C 5 シクロアルケニル基若しくは水素原子を表すか、

或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 6 アルカンジイル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい C 4～C 6 アルケンジイル基を表し、

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  は各々、窒素原子又は  $CR^5$  を表す。但し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  のいずれか 1～3 個は窒素原子を表す。

Z は酸素原子、硫黄原子又は  $NR^6$  を表し、

$R^5$  はいずれか 1 つが



を表し、

その他の  $R^5$  は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ホルミル基、 $SF_5$  基、カルボキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 3～C 6 シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 1～C 5 アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 3～C 6 アルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 3～C 6 アルキニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 1～C 5 アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 3～C 5 アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 3～C 5 アルキニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 1～C 5 アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 1～C 5 アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 6 アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルコキシカルボニル基、 $NR^{10}$   $R^{11}$  で示される基、 $C(=X^5)NR^{12}$   $R^{13}$  で示される基、 $(CH_2)_m Q$  で示される基、 $C(=NOR^{17})R^{18}$  で示される基又は水素原子を表す。

$R^6$  はハロゲン原子で置換されていてもよい C 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換

されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、(ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ)C1～C3アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基、 $C(=X^5)NR^{12}R^{13}$ で示される基、 $(CH_2)_mQ$ で示される基又は水素原子を表す。

なお、2つの $R^5$ の各々、或いは1つの $R^5$ 及び $R^6$ の結合する原子が隣接する場合には、該 $R^5$ どうし或いは該 $R^5$ と $R^6$ とが一緒になり、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基又はC4～C6アルケンジイル基を表していてもよく、該アルカンジイル基及び該アルケンジイル基を形成する少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、硫黄原子若しくは $NR^7$ で置き換わっていてもよい。

$R^7$ はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基又は水素原子を表す。

$R^{10}$ 及び $R^{11}$ は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、(ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ)C1～C3アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基又は水素原子を表し、

$R^{12}$ 及び $R^{13}$ は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、 $(CH_2)_mQ$ で示される基若しくは水素原子を表すか、

又は $R^{12}$ と $R^{13}$ とが一緒になり、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいC4～C6アルケンジイル基を表し、

$R^{17}$ 及び $R^{18}$ は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、 $(CH_2)_mQ$ で示される基又は水素原子を表し、

$Q$ は $n$ 個の $R^{14}$ で置換されていてもよいアリール基を表し、

$R^{14}$ は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を表し、

$m$ 及び $n$ は各々、0～5のいずれかの整数を表し、

$X^5$ は酸素原子又は硫黄原子を表す。]

で示されるマロノニトリル化合物。

## 【請求項2】

$R^1$  がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基又は水素原子であり、 $R^2$  がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、水素原子又はシアノ基である請求項1記載のマロノニトリル化合物。

## 【請求項3】

$R^1$  が水素原子であり、 $R^2$  がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基又は水素原子である請求項1記載のマロノニトリル化合物。

## 【請求項4】

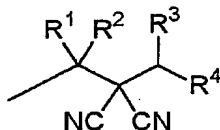
$R^3$  及び $R^4$  が各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5シクロアルキル基又は水素原子であるか、或いは $R^3$  と $R^4$  とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基である請求項1記載のマロノニトリル化合物。

## 【請求項5】

$R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基であるか、或いは $R^3$  と $R^4$  とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基である請求項1記載のマロノニトリル化合物。

## 【請求項6】

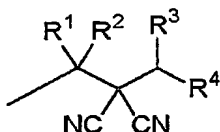
$X^2$  が $CR^5$  であり、該 $R^5$  が



である請求項1記載のマロノニトリル化合物。

## 【請求項7】

$X^1$  が $CR^5$  であり、該 $R^5$  が



である請求項1記載のマロノニトリル化合物。

## 【請求項8】

$Z$  が $NR^6$  であり、 $R^6$  がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基、（ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ）C1～C3アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基である請求項6記載のマロノニトリル化合物。

## 【請求項9】

$X^4$  が $CR^5$  であり、該 $R^5$  がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、 $SF_5$  基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換され

ていてもよいC3～C6アルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基である請求項6記載のマロノニトリル化合物。

【請求項10】

$X^1$  及び/又は  $X^3$  が  $CR^5$  であり、該  $R^5$  が各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ホルミル基、 $SF_5$  基、カルボキシル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基、 $NR^{10}R^{11}$  で示される基、 $C(=X^5)NR^{12}R^{13}$  で示される基、 $C(=NOR^{17})R^{18}$  で示される基又は水素原子である請求項8又は9記載のマロノニトリル化合物。

【請求項11】

$X^3$  が  $CR^5$  であり、該  $R^5$  がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、 $SF_5$  基、カルボキシル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基である請求項7記載のマロノニトリル化合物。

【請求項12】

$X^4$  が  $CR^5$  であり、該  $R^5$  がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、 $SF_5$  基、カルボキシル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基である請求項7記載のマロノニトリル化合物。

【請求項13】

$X^2$  が  $CR^5$  であり、該  $R^5$  がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、 $SF_5$  基、カルボキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $C1 \sim C5$  アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $C2 \sim C5$  アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $C2 \sim C5$  アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $C3 \sim C6$  シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $C1 \sim C5$  アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $C3 \sim C6$  アルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $C3 \sim C6$  アルキニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $C1 \sim C5$  アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $C3 \sim C5$  アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $C3 \sim C5$  アルキニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $C1 \sim C5$  アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $C1 \sim C5$  アルキルスルホニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい  $C2 \sim C6$  アルキルカルボニル基である請求項11又は12記載のマロノニトリル化合物。

【請求項14】

$Z$  が  $NR^6$  であり、 $R^6$  がハロゲン原子で置換されていてもよい  $C1 \sim C5$  アルキル基である請求項11又は12記載のマロノニトリル化合物。

【請求項15】

請求項1～14いずれか一項記載のマロノニトリル化合物を含有することを特徴とする有害生物防除剤。

【請求項16】

請求項1～14いずれか一項記載のマロノニトリル化合物の有効量を有害生物又は有害生物の生息場所に施用することを特徴とする有害生物の防除方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】含窒素 5 員環を有するマロノニトリル化合物及びその用途

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、含窒素 5 員環を有するマロノニトリル化合物及びその用途に関する。

## 【背景技術】

【0002】

有害生物防除のために、有害生物防除効力を有する化合物が開発され、実用に供されている。

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

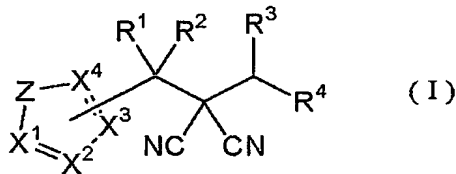
本発明は、有害生物に対して優れた防除効力を有する化合物、該化合物を有効成分とする有害生物防除剤及び該化合物による有害生物の防除方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者等は、優れた有害生物防除活性を有する化合物を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、下記式 (I) で示される含窒素 5 員環を有するマロノニトリル化合物が有害昆虫類並びに有害ダニ類等の有害節足動物類及び有害線虫類等の有害生物に対して優れた防除活性を有することを見出し本発明に至った。

即ち、本発明は式 (I)



〔式中、

$R^1$  はハロゲン原子で置換されていてもよい C 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルキニル基又は水素原子を表し、

$R^2$  はハロゲン原子で置換されていてもよい C 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 1～C 5 アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルキニル基、シアノ基又は水素原子を表し、

$R^3$  及び  $R^4$  は各々ハロゲン原子で置換されていてもよい C 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 5 アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 3～C 5 シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C 4～C 5 シクロアルケニル基若しくは水素原子を表すか、

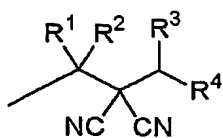
或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよい C 2～C 6 アルカンジイル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい C 4～C 6 アルケンジイル基を表し、

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  は各々、窒素原子又は  $CR^5$  を表す。但し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  のいずれか 1～3 個は窒素原子を表す。

Z は酸素原子、硫黄原子又は  $NR^6$  を表し、

$R^5$  はいずれか 1 つが





を表し、

その他の $R^5$ は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ホルミル基、 $SF_5$ 基、カルボキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基、 $NR^{10}R^{11}$ で示される基、 $C(=X^5)NR^{12}R^{13}$ で示される基、 $(CH_2)_mQ$ で示される基、 $C(=NOR^{17})R^{18}$ で示される基又は水素原子を表す。

$R^6$ はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、(ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ)C1～C3アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基、 $C(=X^5)NR^{12}R^{13}$ で示される基、 $(CH_2)_mQ$ で示される基又は水素原子を表す。

なお、2つの $R^5$ の各々、或いは1つの $R^5$ 及び $R^6$ の結合する原子が隣接する場合には、該 $R^5$ どうし或いは該 $R^5$ と $R^6$ とが一緒になり、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基又はC4～C6アルケンジイル基を表していてもよく、該アルカンジイル基及び該アルケンジイル基を形成する少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、硫黄原子若しくは $NR^7$ で置き換わっていてもよい。

$R^7$ はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基又は水素原子を表す。

$R^{10}$ 及び $R^{11}$ は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、(ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ)C1～C3アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基又は水素原子を表し、

$R^{12}$ 及び $R^{13}$ は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6

シクロアルキル基、 $(CH_2)_m Q$ で示される基若しくは水素原子を表すか、又は $R^{12}$ と $R^{13}$ とが一緒になり、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいC4～C6アルケンジイル基を表し、

$R^{17}$ 及び $R^{18}$ は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、 $(CH_2)_m Q$ で示される基又は水素原子を表し、

Qはn個の $R^{14}$ で置換されていてもよいアリール基を表し、

$R^{14}$ は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を表し、

m及びnは各々、0～5のいずれかの整数を表し、

$X^5$ は酸素原子又は硫黄原子を表す。]

で示されるマロノニトリル化合物（以下、本発明化合物と記す）、本発明化合物を有効成分として含有することを特徴とする有害生物防除剤及び本発明化合物の有効量を有害生物又は有害生物の生息場所に施用することを特徴とする有害生物の防除方法に関する。

#### 【発明の効果】

##### 【0005】

本発明の有害生物防除剤を用いることにより、有害生物を防除することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0006】

本発明において、“アルカンジイル基”とは、鎖状の飽和炭化水素を形成する異なる2つの炭素原子に遊離原子価を有する基を表し、“アルケンジイル基”とは1個又は2個の2重結合を有する鎖状の炭化水素を形成する異なる2つの炭素原子に遊離原子価を有する基を表す。

本発明において、“フルオロアルキル基”とは1個又は2個以上のフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、C1～C6等の記載は、各置換基を構成する全炭素数を意味する。

##### 【0007】

本発明において、

$R^1$ 及び $R^2$ で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、1-メチルエチル基（以下、i-プロピル基と記載する場合もある。）、2, 2-ジメチルプロピル基、クロロメチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基及び1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基のハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基；1, 1-ジメチルエチル基（以下、t-ブチル基と記載する場合もある。）が挙げられ、

ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基としては例えばビニル基、2, 2-ジフルオロビニル基、1, 2, 2-トリフルオロビニル基、1-プロペニル基及び2-プロペニル基が挙げられ、

ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基としては例えばエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基及び3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニル基が挙げられる。

## 【0008】

R<sup>2</sup>で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基としては例えばメトキシ基、エトキシ基、1-メチルエトキシ基、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基及び1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ基等のハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基；ブトキシ基が挙げられる。

## 【0009】

R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基としては例えばメチル基、エチル基、1-メチルエチル基、2-メチルプロピル基、プロピル基、ブチル基、3-メチルブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2-ジクロロエチル基、3, 3-ジフルオロプロピル基、3, 3-ジクロロプロピル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリクロロプロピル基、2, 2-ジフルオロプロピル基、3, 3-ジフルオロブチル基、1-ブromo-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1-クロロ-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基及び2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基が挙げられ、

ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基としては例えばビニル基、アリル基、1-プロペニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、1-クロロビニル基、2-クロロビニル基、1-フルオロビニル基、2-フルオロビニル基、2, 2-ジクロロビニル基、2, 2-ジブromobiniル基、2, 2-ジフルオロビニル基、1, 2, 2-トリフルオロビニル基、1-(トリフルオロメチル)ビニル基、2-クロロ-2-プロペニル基、3-クロロ-2-プロペニル基、2-フルオロ-2-プロペニル基、3-フルオロ-2-プロペニル基、3, 3-ジクロロ-2-プロペニル基、3, 3-ジブromo-2-プロペニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基、2-(トリフルオロメチル)-2-プロペニル基、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペニル基、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロペニル基、3, 4, 4-トリフルオロ-3-ブテニル基、3, 4, 4, 4-テトラフルオロ-2-ブテニル基、2, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-2-ブテニル基及び4, 5, 5-トリフルオロ-4-ペンテニル基が挙げられ、

ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基としては例えばエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、3-メチル-1-ブチニル基、2-クロロ-1-プロピニル基、3-クロロ-2-プロピニル基、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニル基及び4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブチニル基が挙げられ、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5シクロアルキル基としては例えばシクロプロピル基、2, 2-ジクロロ-1-シクロプロピル基、2, 2-ジフルオロ-1-シクロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-シクロプロピル基、2, 2-ジクロロ-1-シクロブチル基、2, 2-ジフルオロ-1-シクロブチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-シクロブチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基があげられ、

ハロゲン原子で置換されていてもよいC4～C5シクロアルケニル基としては例えば2-フルオロ-2-シクロペンテニル基が挙げられる。

## 【0010】

R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>とが一緒になって示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基としては例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基及びテトラメチレン基が挙げられ、

ハロゲン原子で置換されていてもよいC4-C6アルケンジイル基としては例えば2-ブテニレン基及び2-ペンテニレン基が挙げられる。

【0011】

R<sup>5</sup> 及び R<sup>14</sup> で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

【0012】

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>17</sup> 及び R<sup>18</sup> で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基としては例えばメチル基、エチル基、1-メチルエチル基、1-エチルエチル基、1, 1-ジメチルエチル基、n-プロピル基、1-メチルプロピル基、1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、n-ブチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、n-ペンチル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、プロモジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、1-クロロエチル基、1-ブロモエチル基、1-ヨードエチル基、1-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-ヨードエチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-クロロエチル基、3-フルオロプロピル基、3-クロロプロピル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基、1-クロロ-1-メチルエチル基、2-クロロ-1, 1-ジメチルエチル基、2-フルオロ-1, 1-ジメチルエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-n-プロピル基、4-クロロブチル基、4-フルオロブチル基、5-クロロペンチル基及び5-フルオロペンチル基が挙げられる。

【0013】

R<sup>5</sup> で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基としては例えばビニル基、1-メチルビニル基、1-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基及び2, 2-ジフルオロビニル基、2-クロロ-2-プロペニル基、2, 2-ジクロロ-2-プロペニル基、2-ブロモ-2-プロペニル基、2, 2-ジブロモ-2-プロペニル基、2-フルオロ-2-プロペニル基及び2, 2-ジフルオロ-2-プロペニル基が挙げられる。

【0014】

R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>17</sup> 及び R<sup>18</sup> で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルケニル基としては例えば1-メチルビニル基、1-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基、2-クロロ-2-プロペニル基、2, 2-ジクロロ-2-プロペニル基、2-ブロモ-2-プロペニル基、2, 2-ジブロモ-2-プロペニル基、2-フルオロ-2-プロペニル基及び2, 2-ジフルオロ-2-プロペニル基が挙げられる。

【0015】

R<sup>5</sup> で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基としては例えばエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基及び3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニル基が挙げられる。

【0016】

R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>17</sup> 及び R<sup>18</sup> で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルキニル基としては例えば1-プロピニル基、2-プロピニル基及び3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニル基が挙げられる。

## 【0017】

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>17</sup>及びR<sup>18</sup>で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基としては例えばシクロプロピル基、1-メチルシクロプロピル基、2, 2-ジクロロシクロプロピル基、2, 2-ジクロロ-1-メチルシクロプロピル基、2, 2-ジフルオロシクロプロピル基、2, 2-ジフルオロ-1-メチルシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。

## 【0018】

R<sup>5</sup>及びR<sup>14</sup>で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基としては例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、トリフルオロメトキシ基、プロモジフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、クロロジフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基及び1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ基が挙げられる。

## 【0019】

R<sup>5</sup>で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルケニルオキシ基としては例えば1-プロペニルオキシ基、2-プロペニルオキシ基及び2, 2-ジフルオロ-2-プロペニルオキシ基が挙げられる。

## 【0020】

R<sup>5</sup>で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニルオキシ基としては例えば2-プロピニルオキシ基、2-ブチニルオキシ基及び3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニルオキシ基が挙げられる。

## 【0021】

R<sup>6</sup>、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>で示される（ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ）C1～C3アルキル基としては例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基及びトリフルオロメトキシメチルが挙げられる。

## 【0022】

R<sup>5</sup>及びR<sup>14</sup>で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基としては例えばメチルチオ基、エチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、クロロジフルオロメチルチオ基、プロモジフルオロメチルチオ基、ジプロモフルオロメチルチオ基、2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルチオ基及びペンタフルオロエチルチオ基が挙げられる。

## 【0023】

R<sup>5</sup>及びR<sup>14</sup>で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニルチオ基としては例えば1-プロペニル基、2-プロペニル基及び2, 2-ジフルオロ-2-プロペニル基が挙げられる。

## 【0024】

R<sup>5</sup>及びR<sup>14</sup>で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニルチオ基としては例えば2-プロピニルチオ基、2-ブチニルチオ基及び3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニル基が挙げられる。

## 【0025】

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>14</sup>で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基としては例えばメチルスルフィニル基及びトリフルオロメチルスルフィニル基が挙げられる。

## 【0026】

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>14</sup>で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基としては例えばメチルスルホニル基及びトリフルオロメチルスルホニル基が挙げられる。

## 【0027】

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>14</sup>で示されるハロゲン原子で置換されていて

もよいC2～C6アルキルカルボニル基としては例えば、アセチル基、プロピオニル基、2、2-ジメチルプロピオニル基及び2，2，2-トリフルオロアセチル基が挙げられる。

【0028】

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>14</sup>で示されるC2～C5アルコキシカルボニル基としては例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、1-メチルエトキシカルボニル基及びt-ブトキシカルボニル基が挙げられる。

【0029】

R<sup>5</sup> oughし或いはR<sup>5</sup>の1つとR<sup>6</sup>とが一緒になって示される少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、硫黄原子若しくはNR<sup>7</sup>で置き換わっていてもよく、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基としては例えば、プロピレン基、トリメチレン基及びテトラメチレン基、エチレンオキシ基、ジメチレンオキシ基、エチレンチオ基及びジメチレンチオ基が挙げられ、

少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、硫黄原子若しくはNR<sup>7</sup>で置き換わっていてもよく、ハロゲン原子で置換されていてもよいC4～C6アルケンジイル基としては例えば2-ブテニレン基及び2-ペンテニレン基が挙げられる。

【0030】

R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>が一緒になって示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基としては例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基及びテトラメチレン基が挙げられ、

ハロゲン原子で置換されていてもよいC4～C6アルケンジイル基としては例えば2-ブテニレン基及び2-ペンテニレン基が挙げられる。

【0031】

本発明化合物の態様としては、例えば以下の化合物が挙げられる。

式(I)において、R<sup>1</sup>が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、R<sup>2</sup>がメチル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、R<sup>1</sup>が水素原子であり、R<sup>2</sup>がメチル基であるマロノニトリル化合物；

【0032】

式(I)において、R<sup>1</sup>がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基又は水素原子であり、R<sup>2</sup>がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、水素原子又はシアノ基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、R<sup>1</sup>が水素原子であり、R<sup>2</sup>がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

【0033】

式(I)において、R<sup>3</sup>が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、R<sup>4</sup>がハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、R<sup>4</sup>がビニル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、R<sup>4</sup>が2-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、R<sup>4</sup>が2，2-ジフルオロビニル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、R<sup>4</sup>が1-(トリフルオロメチル)ビニル基であるマロノニトリル化合物；

【0034】

式(I)において、R<sup>4</sup>が3，3-ジフルオロ-2-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、R<sup>4</sup>が2，3，3-トリフルオロ-2-プロペニル基であるマロノニ

トリル化合物；

式 (I) において、 $R^4$  が 3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^4$  がハロゲン原子で置換されていてもよい C2~C5 アルキニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^4$  が C1~C5 フルオロアルキル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^4$  がフルオロメチル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^4$  が 2, 2-ジフルオロエチル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^4$  が 2, 2, 2-トリフルオロエチル基であるマロノニトリル化合物；

【0035】

式 (I) において、 $R^4$  がペンタフルオロエチル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^4$  が 3, 3, 3-トリフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^4$  が 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^4$  がハロゲン原子で置換されていてもよい C3~C6 シクロアルキル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^4$  が 2, 2-ジクロロシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^4$  がシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^4$  がシクロブチル基であるマロノニトリル化合物；

【0036】

式 (I) において、 $R^3$  及び  $R^4$  が各々、ハロゲン原子で置換されていてもよい C1~C3 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2~C5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2~C3 アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C3~C5 シクロアルキル基又は水素原子であるか、或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよい C2~C6 アルカンジイル基を表すマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  がハロゲン原子で置換されていてもよい C1~C3 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2~C5 アルケニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい C2~C5 アルキニル基であるか、或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよい C2~C6 アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

【0037】

式 (I) において、 $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  がビニル基または 2-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  が、2, 2-ジフルオロビニル基、1-(トリフルオロメチル)ビニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基または 3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  がフルオロメチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基または 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  がシクロプロピル基、シクロブチル基または 2, 2-ジクロロシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

【0038】

式 (I) において、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  がビニル基または 2-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が水素原子であり、 $R^4$ が2, 2-ジフルオロビニル基、1-(トリフルオロメチル)ビニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基または3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基であるマロノニトリル化合物;

式(I)において、 $R^1$ 及び $R^3$ が水素原子であり、 $R^2$ がメチル基であり、 $R^4$ が2, 2-ジフルオロビニル基または1-(トリフルオロメチル)ビニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基または3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基であるマロノニトリル化合物;

式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が水素原子であり、 $R^4$ がフルオロメチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基または2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物;

式(I)において、 $R^1$ 及び $R^3$ が水素原子であり、 $R^2$ がメチル基であり、 $R^4$ がフルオロメチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基または2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物;

式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が水素原子であり、 $R^4$ がシクロプロピル基、シクロブチル基または2, 2-ジクロロシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物;

#### 【0039】

式(I)において、Zが $NR^6$ であり、 $X^1$ が窒素原子であり、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ が各々 $CR^5$ であるマロノニトリル化合物;

式(I)において、Zが酸素原子であり、 $X^1$ が窒素原子であり、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ が各々 $CR^5$ であるマロノニトリル化合物;

式(I)において、Zが硫黄原子であり、 $X^1$ が窒素原子であり、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ が各々 $CR^5$ であるマロノニトリル化合物;

式(I)において、Zが $NR^6$ であり、 $X^2$ が窒素原子であり、 $X^1$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ が各々 $CR^5$ であるマロノニトリル化合物;

式(I)において、Zが酸素原子であり、 $X^2$ が窒素原子であり、 $X^1$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ が各々 $CR^5$ であるマロノニトリル化合物;

式(I)において、Zが硫黄原子であり、 $X^2$ が窒素原子であり、 $X^1$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ が各々 $CR^5$ であるマロノニトリル化合物;

#### 【0040】

式(I)において、Zが $NR^6$ であり、 $X^1$ 及び $X^2$ が窒素原子であり、 $X^3$ 及び $X^4$ が各々 $CR^5$ であるマロノニトリル化合物;

式(I)において、Zが $NR^6$ であり、 $X^1$ 及び $X^3$ が窒素原子であり、 $X^2$ 及び $X^4$ が各々 $CR^5$ であるマロノニトリル化合物;

式(I)において、Zが酸素原子であり、 $X^1$ 及び $X^3$ が窒素原子であり、 $X^2$ 及び $X^4$ が各々 $CR^5$ であるマロノニトリル化合物;

式(I)において、Zが酸素原子であり、 $X^2$ 及び $X^3$ が窒素原子であり、 $X^1$ 及び $X^4$ が各々 $CR^5$ であるマロノニトリル化合物;

式(I)において、Zが硫黄原子であり、 $X^1$ 及び $X^3$ が窒素原子であり、 $X^2$ 及び $X^4$ が各々 $CR^5$ であるマロノニトリル化合物;

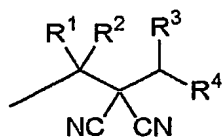
式(I)において、Zが硫黄原子であり、 $X^2$ 及び $X^3$ が窒素原子であり、 $X^1$ 及び $X^4$ が各々 $CR^5$ であるマロノニトリル化合物;

式(I)において、Zが $NR^6$ であり、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ が窒素原子であり、 $X^4$ が $CR^5$ であるマロノニトリル化合物;

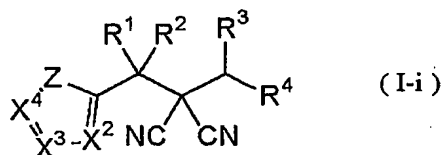
#### 【0041】

式(I)において、 $X^1$ が $CR^5$ であり、該 $R^5$ が

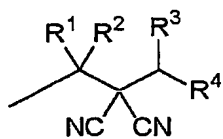




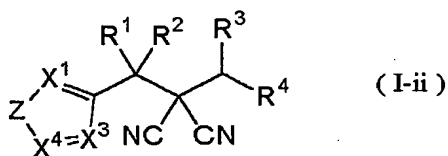
であるマロノニトリル化合物、即ち式 (I-i)



示されるマロノニトリル化合物；  
式 (I) において、 $X^2$  が  $CR^5$  であり、該  $R^5$



がであるマロノニトリル化合物、即ち式 (I-ii)



示されるマロノニトリル化合物；

#### 【0042】

式 (I-i) において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がエチル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I-i) において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方が 1-メチルエチル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I-i) において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方が 1, 1-ジメチルエチル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I-i) において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方が 2, 2-ジメチルプロピル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I-i) において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がトリフルオロメチル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I-i) において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がペンタフルオロエチル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I-i) において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方が 1-メチルビニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I-i) において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がエチニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

#### 【0043】

式 (I-i) において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がシクロプロピル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I-i) において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方が 1-メチルシクロプロピル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I-i) において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がプロパルギルオキシ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I-i) において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方が 2-ブチニルオキシ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方が3-ブチニルオキシ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

【0044】

式(I-i)において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がメチルチオ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がトリフルオロメチルチオ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がプロパルギルチオ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がメチルスルフィニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がトリフルオロメチルスルフィニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がメチルスルホニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がトリフルオロメチルスルホニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がシアノ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方が臭素原子と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方が塩素原子と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がフッ素原子と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  又は  $X^4$  のいずれか一方がニトロ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

【0045】

式(I-i)において、 $X^3$  がハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^3$  がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

【0046】

式(I-i)において、 $X^4$  がハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^4$  がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^4$  がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル

基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-i)において、 $X^4$ がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

【0047】

式(I-ii)において、Zが $NR^6$ であり、 $R^6$ がエチル基であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、 $X^4$ がエチル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、Zが $NR^6$ であり、 $R^6$ が1-メチルエチル基であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、 $X^4$ が1-メチルエチル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、Zが $NR^6$ であり、 $R^6$ が1, 1-ジメチルエチル基であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、 $X^4$ が1, 1-ジメチルエチル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、Zが $NR^6$ であり、 $R^6$ が2, 2-ジメチルプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、 $X^4$ が2, 2-ジメチルプロピル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、 $X^4$ がトリフルオロメチル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、 $X^4$ がペンタフルオロエチル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、 $X^4$ が1-メチルビニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、 $X^4$ がエチニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、Zが $NR^6$ であり、 $R^6$ が2-プロパルギル基であるマロノニトリル化合物；

【0048】

式(I-ii)において、Zが $NR^6$ であり、 $R^6$ がシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、 $X^4$ がシクロプロピル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、Zが $NR^6$ であり、 $R^6$ が1-メチルシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、 $X^4$ が1-メチルシクロプロピル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、 $X^4$ がプロパルギルオキシ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、 $X^4$ が2-ブチニルオキシ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-ii)において、 $X^4$ が3-ブチニルオキシ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

【0049】

式(I-ii)において、 $X^4$ がメチルチオ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、 $X^4$ がトリフルオロメチルチオ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、 $X^4$ がプロパルギルチオ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、 $X^4$ がメチルスルフィニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、 $X^4$ がトリフルオロメチルスルフィニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、 $X^4$ がメチルスルホニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、 $X^4$ がトリフルオロメチルスルホニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、 $X^4$ がシアノ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、 $X^4$ が臭素原子と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、 $X^4$ が塩素原子と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、 $X^4$ がフッ素原子と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、 $X^4$ がニトロ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；

**【0050】**

式(I-ii)において、 $X^4$ がハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、 $X^4$ がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、 $X^4$ がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、 $X^4$ がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニル基と結合した炭素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I-ii)において、Zが $NR^6$ であり、 $R^6$ がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基であるマロノニトリル化合物；

**【0051】**

式(I)において、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^2$ がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；  
式(I)において、 $R^1$ がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基又は水素原子であり、 $R^2$ がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5

アルキニル基、水素原子又はシアノ基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^3$  及び  $R^4$  が各々、ハロゲン原子で置換されていてもよい C1～C5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C3～C5 シクロアルキル基又は水素原子であるか、或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C6 アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  がハロゲン原子で置換されていてもよい C1～C5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルキニル基であるか、或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C6 アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

【0052】

式 (I) において、 $R^1$  が水素原子であり、 $R^2$  がハロゲン原子で置換されていてもよい C1～C3 アルキル基又は水素原子であり、 $R^3$  及び  $R^4$  が各々、ハロゲン原子で置換されていてもよい C1～C3 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C3～C5 シクロアルキル基又は水素原子であるか、或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C6 アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^1$  がハロゲン原子で置換されていてもよい C1～C3 アルキル基又は水素原子であり、 $R^2$  がハロゲン原子で置換されていてもよい C1～C3 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C1～C3 アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルキニル基、水素原子又はシアノ基であり、 $R^3$  及び  $R^4$  が各々、ハロゲン原子で置換されていてもよい C1～C5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C3～C5 シクロアルキル基又は水素原子であるか、或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C6 アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

【0053】

式 (I) において、 $R^1$  が水素原子であり、 $R^2$  がハロゲン原子で置換されていてもよい C1～C3 アルキル基又は水素原子であり、 $R^3$  及び  $R^4$  が各々、ハロゲン原子で置換されていてもよい C1～C3 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C3～C5 シクロアルキル基又は水素原子であるか、或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C6 アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^1$  がハロゲン原子で置換されていてもよい C1～C3 アルキル基又は水素原子であり、 $R^2$  がハロゲン原子で置換されていてもよい C1～C3 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C1～C3 アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルキニル基、水素原子又はシアノ基であり、 $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  がハロゲン原子で置換されていてもよい C1～C5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C5 アルキニル基であるか、或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよい C2～C6 アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

【0054】

次に本発明化合物の製造法について説明する。

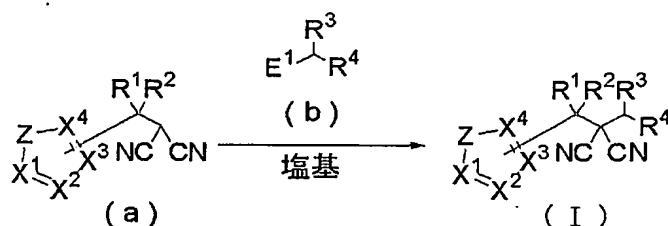
本発明化合物は例えば、以下の（製造法1）、（製造法2）にしたがって製造すること

ができる。

【0055】

(製造法1)

化合物(a)と化合物(b)とを反応させる方法



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$  及び  $Z$  は前記と同じ意味を表し、 $E^1$  は脱離基 (例えば塩素、臭素、ヨウ素、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基またはトルエンスルホニル基等) を表す。]

該反応は通常溶媒中、塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えば  $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機硫黄類、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びそれらの混合物があげられる。

該反応に用いられる塩基としては、例えば水素化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基、カリウム- $t$ -ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、リチウムジイソプロピルアミド等のアルカリ金属アミド類及び4-ジメチルアミノピリジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン等の有機塩基があげられる。

反応に用いられる塩基の量は、化合物(a) 1モルに対して通常1~10モルの割合である。

反応に用いられる化合物(b)の量は、化合物(a) 1モルに対し、通常1~10モルの割合である。

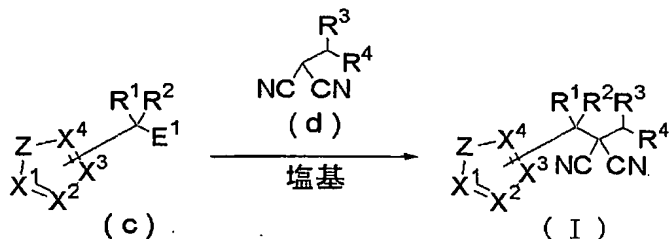
該反応の反応温度は通常-20~100℃の範囲であり、反応時間は通常1~24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(I)で示される本発明化合物を単離することができる。単離した式(I)で示される本発明化合物は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

【0056】

(製造法2)

化合物(c)と化合物(d)とを反応させる方法



[式中、 $E^1$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$  及び  $Z$  は前記と同じ意味を表す。]

該反応は通常溶媒中、塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えば  $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホ

ラン等の有機硫黄類、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びそれらの混合物があげられる。

該反応に用いられる塩基としては、例えば水素化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基、カリウム-*t*-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、リチウムジイソプロピルアミド等のアルカリ金属アミド類及び4-ジメチルアミノピリジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン等の有機塩基があげられる。

反応に用いられる塩基の量は、化合物(c) 1モルに対して通常1~10モルの割合である。

反応に用いられる化合物(d)の量は、化合物(c) 1モルに対し、通常1~10モルの割合である。

該反応の反応温度は通常-20~100℃の範囲であり、反応時間は通常1~24時間の範囲である。

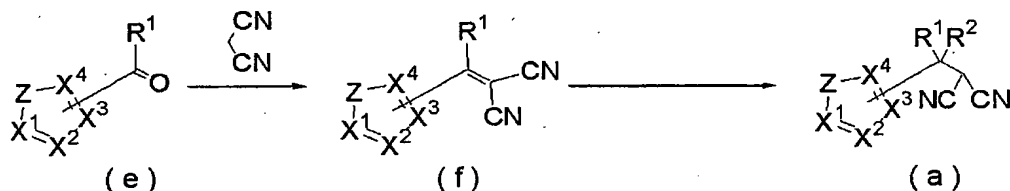
反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(I)で示される本発明化合物を単離することができる。単離した式(I)で示される本発明化合物は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

【0057】

次に、本発明化合物の中間体の参考製造法を示す。

【0058】

(参考製造法1)



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$  及び  $Z$  は前記と同じ意味を表す。]

(第1工程)

化合物(f)は化合物(e)とマロノニトリルとを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行われる。反応に用いられる溶媒としては例えばN, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類及びそれらの混合物が挙げられる。

該反応は必要に応じて塩基存在下で行なわれるが、反応に用いられる塩基としては、例えば水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

反応に用いられる塩基の量は、化合物(e) 1モルに対して通常0.01~0.5モルの割合である。

反応に用いられるマロノニトリルの量は、化合物(e) 1モルに対して、通常1~10モルの割合である。

該反応の反応温度は、通常-20~200℃の範囲であり、反応時間は、通常1~24時間の範囲である。

該反応は、必要により反応によって生成する水を反応系外に除きながら行うこともできる。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物(f)を単離することができる。単離した化合物(f)は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

【0059】

## (第2工程)

(1)  $R^2$  がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルケニル基である場合;

化合物(a)は、化合物(f)と有機金属化合物とを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びこれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられる有機金属化合物としては、例えばヨウ化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、臭化イソプロピルマグネシウム、臭化ビニルマグネシウム、臭化エチニルマグネシウム、ジメチルマグネシウム等の有機マグネシウム化合物、メチルリチウム等の有機リチウム化合物、ジエチル亜鉛等の有機亜鉛化合物及びトリフルオロメチル銅等の有機銅化合物が挙げられる。

反応に用いられる有機金属化合物の量は化合物(f) 1モルに対して通常1～10モルの割合である。

該反応は必要に応じて銅塩の存在下で行われる。反応に用いられる銅塩としては例えばヨウ化銅(I)、臭化銅(I)等が挙げられ、反応に用いられる銅塩の量は化合物(f) 1モルに対して通常0.05～1モルの割合である。

該反応の反応温度は通常-20～100℃の範囲であり、反応時間通常1～24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物(a)を単離することができる。単離した化合物(a)は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

## 【0060】

(2)  $R^2$  が水素原子である場合

化合物(a)は、化合物(f)を還元反応に付することにより製造することができる。

該還元反応は通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、水及びそれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられる還元剤としては例えば水素化ホウ素ナトリウムが挙げられる。

反応に用いられる還元剤の量は、化合物(f) 1モルに対して通常0.25～2モルの割合である。

該反応の反応温度は通常0～50℃の範囲であり、反応時間は通常瞬時～24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物(a)を単離することができる。単離した化合物(a)は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

## 【0061】

(3)  $R^2$  がシアノ基である場合

化合物(a)は、化合物(f)とシアン化物塩とを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びこれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられるシアン化物塩としては、例えばテトラブチルアンモニウムシアニドが挙げられる。

反応に用いられるシアン化物の量は、化合物(f) 1モルに対して通常1～10モルの割合である。



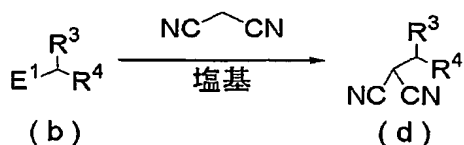
該反応の反応温度の通常-20~100℃の範囲であり、反応時間通常1~24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行い、化合物(a)を単離することができる。単離した化合物(a)は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

#### 【0062】

(参考製造法2)

化合物(d)は、例えば化合物(b)とマロノニトリルとを反応させることにより製造することができる。



該反応は通常溶媒中、塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機硫黄類、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン原子化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びそれらの混合物があげられる。

該反応に用いられる塩基としては、例えば水素化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基、カリウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、リチウムジイソプロピルアミドなどのアルカリ金属アミド類及びジメチルアミノピリジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機塩基があげられる。

反応に用いられる塩基の量は、化合物(b)1モルに対して通常1~10モルの割合である。

反応に供されるマロノニトリルの量は、化合物(b)1モルに対し、通常1~10モルの割合である。

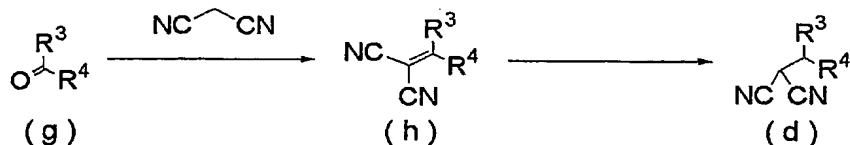
該反応の反応温度は通常-20~100℃の範囲であり、反応時間は通常1~24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物(d)を単離することができる。単離した化合物(d)は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

#### 【0063】

(参考製造法3)

化合物(d)は、以下の方法により製造することもできる。



[式中、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は前記と同じ意味を表す。]

(第1工程)

化合物(h)は、化合物(g)とマロノニトリルとを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行われる。反応に用いられる溶媒としては例えばN,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類及びそれらの混合物が挙げられる。

該反応は必要に応じて塩基存在下で行なわれるが、反応に用いられる塩基としては、例えば水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

反応に用いられる塩基の量は、化合物 (g) 1 モルに対して通常 0.01 ~ 0.5 モルの割合である。

反応に用いられるマロニトリルの量は、化合物 (g) 1 モルに対して、通常 1 ~ 10 モルの割合である。

該反応の反応温度は、通常 -20 ~ 200 °C の範囲であり、反応時間は、通常 1 ~ 24 時間の範囲である。

該反応は、必要により反応によって生成する水を反応系外に除きながら行うこともできる。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物 (h) を単離することができる。単離した化合物 (h) は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

(第2工程)

化合物 (d) は、化合物 (h) と還元剤とを反応させることにより製造することもできる。

該反応は通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びそれらの混合物が挙げられる。

該反応に用いられる還元剤としては、例えば水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム及び水素化ジイソプロピルアルミニウム等が挙げられる。

反応に用いられる還元剤の量は還元剤の種類によっても異なるが、化合物 (h) 1 モルに対して通常 0.25 ~ 5 モルの割合である。

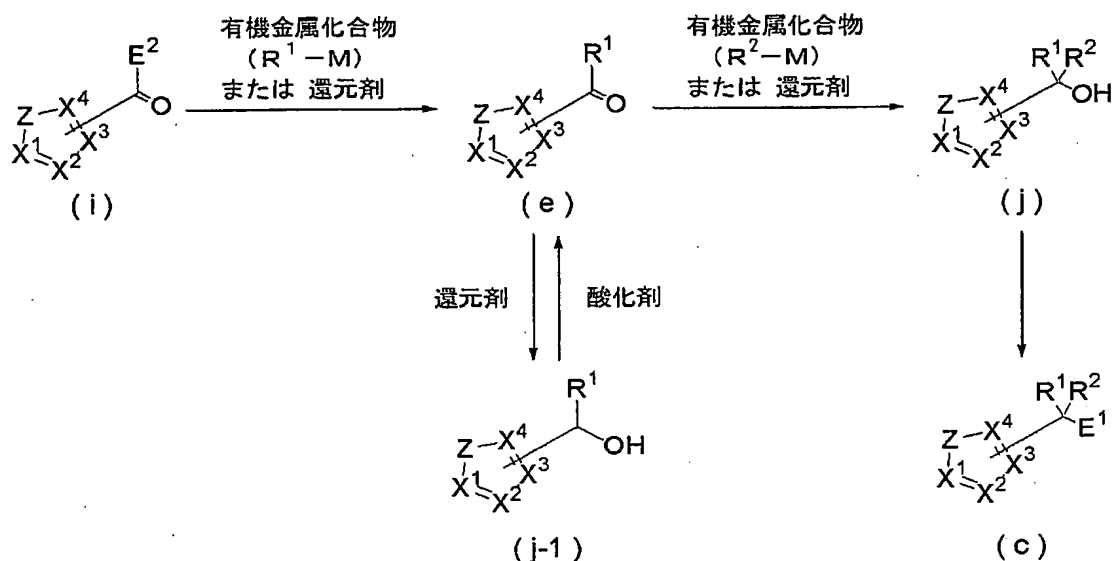
該反応の反応温度は通常 -20 ~ 100 °C の範囲であり、反応時間は通常 1 ~ 24 時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから濃縮する等の後処理操作を行うことにより化合物 (d) を単離することができる。単離した化合物 (d) は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

【0064】

(参考製造法4)

化合物 (c) は、化合物 (i) から、例えば下記スキームで示される方法により製造することができる。



〔式中、 $E^1$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$  及び  $Z$  は前記と同じ意味を表し、 $E^2$  は脱離基（塩素原子、メトキシ基、エトキシ基、1-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、ジメチルアミノ基、1-ピペリジル基及び  $N$ -メチル- $N$ -メトキシアミノ基が挙げられる。）を表す。〕

即ち、化合物 (e) は化合物 (i) を  $R^1-M$  で示される有機金属化合物（例えば、例えばヨウ化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、臭化イソプロピルマグネシウム、臭化ビニルマグネシウム、臭化エチニルマグネシウム、ジメチルマグネシウム等の有機マグネシウム化合物、メチルリチウム等の有機リチウム化合物、ジエチル亜鉛等の有機亜鉛化合物及びトリフルオロメチル銅等の有機銅化合物が挙げられる。）又は還元剤（例えば、水素化リチウムアルミニウム及び水素化ジイソブチルアルミニウムが挙げられる。）と反応させることにより製造することができる。

化合物 (j) は化合物 (i) を  $R^1-M$  で示される有機金属化合物（例えば、例えばヨウ化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、臭化イソプロピルマグネシウム、臭化ビニルマグネシウム、臭化エチニルマグネシウム、ジメチルマグネシウム等の有機マグネシウム化合物、メチルリチウム等の有機リチウム化合物、ジエチル亜鉛等の有機亜鉛化合物及びトリフルオロメチル銅等の有機銅化合物が挙げられる。）又は還元剤（例えば、水素化リチウムアルミニウム及び水素化ジイソブチルアルミニウムが挙げられる。）と反応させることにより製造することができる。

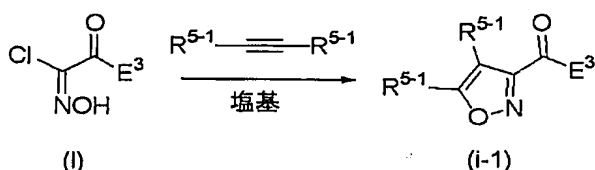
また、化合物 (c) は、化合物 (j) をハロゲン化（例えば、塩化チオニル、オキシ塩化リン等の酸ハロゲン化剤と反応させる方法が挙げられる。）又はスルホネート化（例えば、塩基存在下でトリフルオロメタンスルホン酸無水物、メタンスルホンクロリド、トルエンスルホン酸クロリド等を反応させる方法が挙げられる。）することにより製造することができる。

なお、化合物 (j) のうち、 $R^2$  が水素原子である化合物 (j-1) を酸化剤（例えば、クロム酸塩、ジメチルスルホキシド／オキサリルクロリド、二酸化マンガが挙げられる。）と反応させることにより、化合物 (e) を製造することもできる。

#### 【0065】

（参考製造法5）

化合物 (i) のうち、化合物 (i-1) であるものは、例えば *Journal of Chemical Society, Perkin Trans.*, 14, 1716, (2001) 記載の方法に準じて下記スキームで示されるルートにより製造することができる。

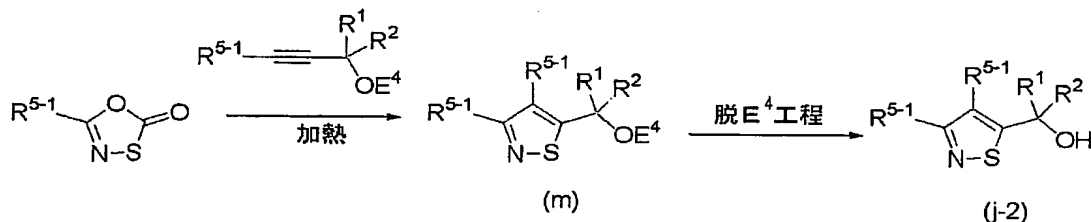


[式中、 $R^{5-1}$  は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基又は水素原子を表し、 $E^3$  は、メトキシ基、エトキシ基等を表す。]

## 【0066】

(参考製造法6)

化合物(j)のうち、化合物(j-2)であるものは、例えば下記スキームで示されるルートに従って製造することができる。

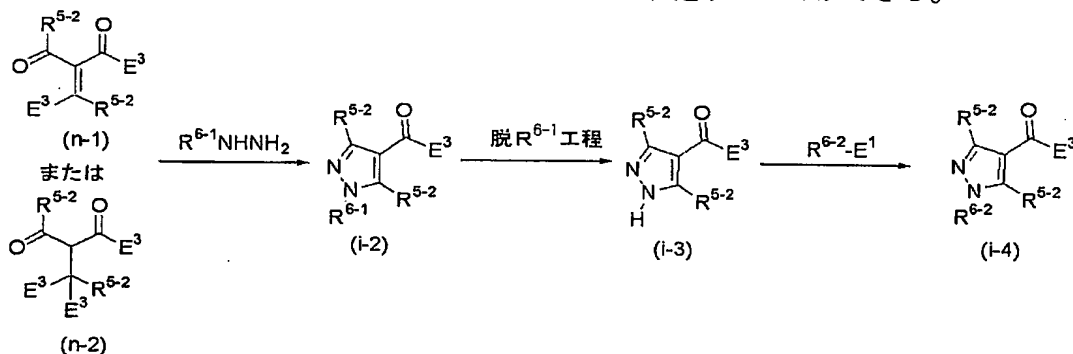


[式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^{5-1}$  は前記と同じ意味を表し、 $E^4$  は保護基(例えばテトラヒドロピラン-2-イル基等)を表す。]

## 【0067】

(参考製造法7)

化合物(i)のうち、化合物(i-2)、(i-3) および (i-4) であるものは、例えば下記スキームで示されるルートに従って製造することができる。



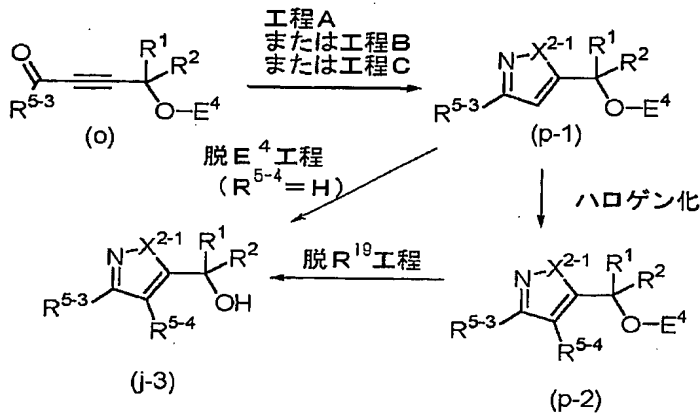
[式中、 $E^1$ 、 $E^3$  は前記と同じ意味を表し、 $R^{6-1}$  はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキル基ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキニル基を表し、 $R^{5-2}$  は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基又は水素原子を表し、 $R^{6-2}$  はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、(ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5ア

ルキルオキシ) C1~C3アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1~C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1~C5アルキルホルニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2~C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2~C5アルコキシカルボニル基、C(=X<sup>5</sup>)NR<sup>1 2</sup>R<sup>1 3</sup>で示される基(X<sup>5</sup>、R<sup>1 2</sup>及びR<sup>1 3</sup>は前記と同じ意味を表す。)又は(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>Qで示される基(mおよびQは前記と同じ意味を表す。)を表す。]

## 【0068】

(参考製造法8)

化合物(j)のうち、化合物(j-3)であるものは、例えば下記スキームで示されるルートに従って製造することができる。



工程A: R<sup>6-1</sup>NHNH<sub>2</sub>

工程B: NH<sub>2</sub>OH, 塩基

工程C: NH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H, 塩基, NaSH

X<sup>2-1</sup> = NR<sup>6-1</sup>

X<sup>2-1</sup> = O

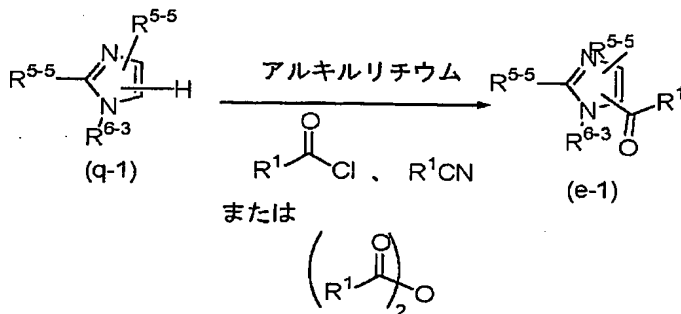
X<sup>2-1</sup> = S

[式中、E<sup>4</sup>、R<sup>6-1</sup>は前記と同じ意味を表し、X<sup>2-1</sup>は酸素原子、硫黄原子又はNR<sup>6-1</sup>を表し、R<sup>5-3</sup>はハロゲン原子で置換されていてもよいC1~C5アルキル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC3~C6シクロアルキル基、R<sup>5-4</sup>はハロゲン原子又は水素原子を表す。]

## 【0069】

(参考製造法9)

化合物(e)のうち、化合物(e-1)であるものは、例えば下記スキームで示されるルートに従って、例えばChem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.), 28, 53, (1992)記載の方法に準じて製造することができる。



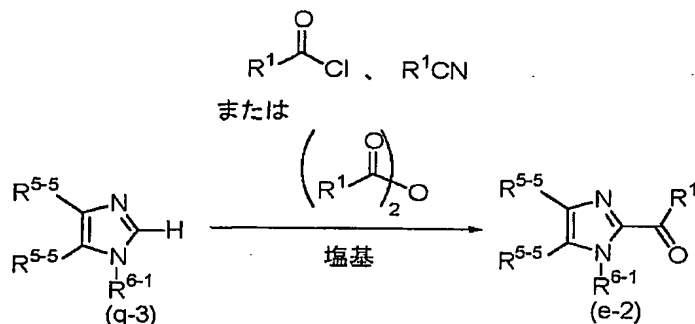
[式中、R<sup>1</sup>は前記と同じ意味を表し、R<sup>5-5</sup>はハロゲン原子で置換されていてもよいC1~C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3~C6シクロアルキル基、ハロゲン原子又は水素原子を表し、R<sup>6-3</sup>がハロゲン原子で置換されていてもよいC1~C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3~C6シクロアルキル

基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基を表す。]

## 【0070】

(参考製造法10)

化合物(e)のうち、化合物(e-2)であるものは、例えば下記スキームで示されるルートに従って、例えばHeterocycles, 23, 1759, (1985)記載の方法に準じて製造することができる。

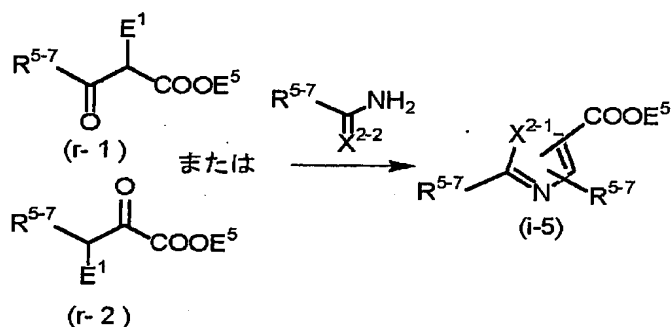


[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^{5-5}$  及び  $\text{R}^{6-1}$  は前記と同じ意味を表す。]

## 【0071】

(参考製造法11)

化合物(i)のうち、化合物(i-5)であるものは、例えば下記スキームで示されるルートに従って、例えば特開2001-58979号記載の方法に準じて製造することができる。

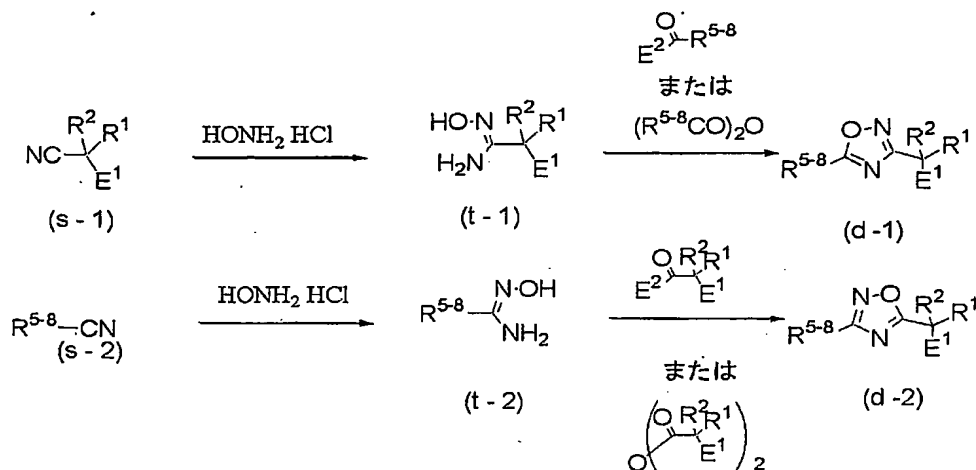


[式中、 $\text{E}^1$  は前記と同じ意味を表し、 $\text{R}^{5-7}$  はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基を表し、 $\text{X}^{2-2}$  は酸素原子、硫黄原子又は $\text{NR}^{6-4}$ を表し、 $\text{R}^{6-4}$  はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基を表し、 $\text{E}^5$  はメチル基またはエチル基を表す。]

## 【0072】

(参考製造法12)

化合物(d)のうち、化合物(d-1)および(d-2)であるものは、例えば下記スキームで示されるルートに従って製造することができる。

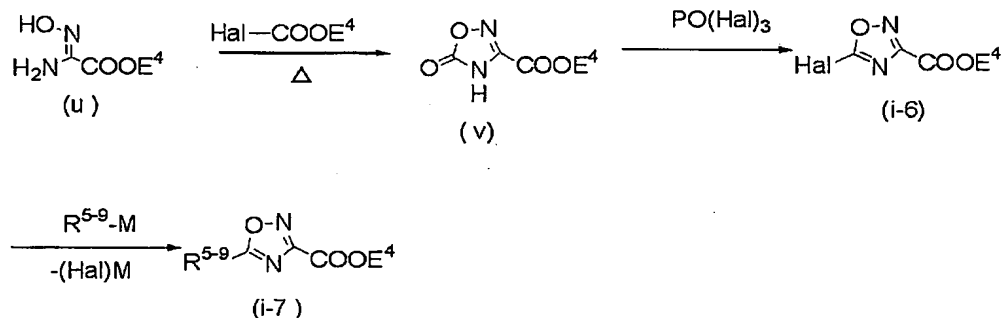


[式中、 $\text{E}^1$ 、 $\text{E}^2$ 、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は前記と同じ意味を表し、 $\text{R}^{5-8}$  はハロゲン原子で置換されていてもよい  $\text{C}1 \sim \text{C}5$  アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $\text{C}3 \sim \text{C}6$  シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $\text{C}2 \sim \text{C}5$  アルケニル基又は  $\text{C}2 \sim \text{C}5$  アルキニル基を表す。]

## 【0073】

(参考製造法13)

化合物 (i) のうち、化合物 (i-6) および (i-7) であるものは、例えば下記スキームで示されるルートに従って製造することができる。

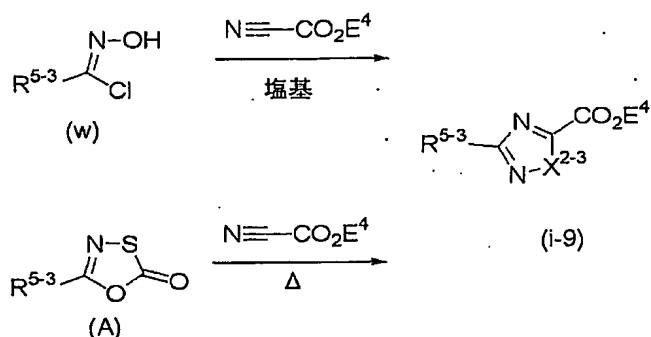


[式中、 $\text{E}^4$  は前記と同じ意味を表し、 $\text{R}^{5-9}$  はハロゲン原子で置換されていてもよい  $\text{C}1 \sim \text{C}5$  アルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $\text{C}2 \sim \text{C}5$  アルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $\text{C}2 \sim \text{C}5$  アルキニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい  $\text{C}1 \sim \text{C}5$  アルキルチオ基を表し、 $\text{Hal}$  は各々、塩素原子及び臭素原子等のハロゲン原子を表す。]

## 【0074】

(参考製造法14)

化合物 (i) のうち、化合物 (i-9) であるものは、例えば下記スキームで示されるルートに従って製造することができる。

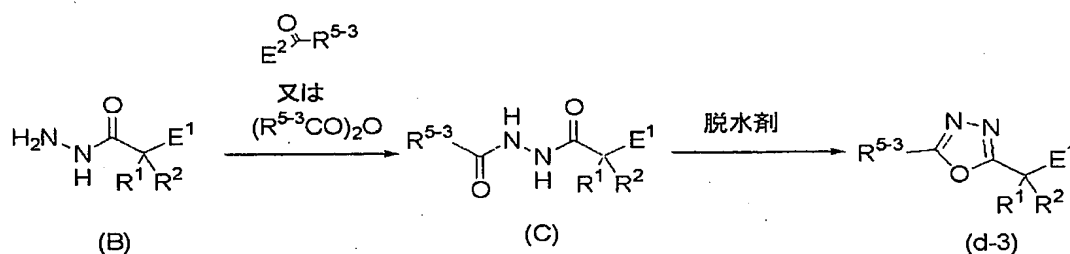


[式中、 $\text{E}^4$  及び  $\text{R}^{5-3}$  は前記と同じ意味を表し、 $\text{X}^{2-3}$  は酸素原子又は硫黄原子を表す。]

## 【0075】

(参考製造法15)

化合物(d)のうち、化合物(d-3)であるものは、例えば下記スキームで示されるルートに従って、例えば特開昭55-27042号記載の方法に準じて製造することができる



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{E}^1$ 、 $\text{E}^2$  及び  $\text{R}^{5-3}$  は前記と同じ意味を表す。]

## 【0076】

(参考製造法16)

$\text{X}^1$  が窒素原子であり、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$  及び  $\text{X}^4$  が各々  $\text{CR}^5$  であり、Zが  $\text{NR}^6$  を表すピラゾールである化合物(d)、(e)、(i) および (j) は、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Heterene III, Teil. 3, p. 399-710に記載の方法に準じて合成することができる。

## 【0077】

(参考製造法17)

$\text{X}^1$  が窒素原子であり、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$  及び  $\text{X}^4$  が各々  $\text{CR}^5$  であり、Zが酸素原子を表すイソキサゾールである化合物(d)、(e)、(i) および (j) は、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Heterene III, Teil. 1, p. 45-204に記載の方法に準じて合成することができる。

## 【0078】

(参考製造法18)

$\text{X}^1$  が窒素原子であり、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$  及び  $\text{X}^4$  が各々  $\text{CR}^5$  であり、Zが硫黄原子を表すイソチアゾールである化合物(d)、(e)、(i) および (j) は、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Heterene III, Teil. 1, p. 668-788に記載の方法に準じて合成することができる。

## 【0079】

(参考製造法19)

$\text{X}^2$  が窒素原子であり、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^3$  及び  $\text{X}^4$  が各々  $\text{CR}^5$  であり、Zが  $\text{NR}^6$  を表すイ



ミダゾールである化合物 (d)、(e)、(i) および (j) は、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemi, Hetarene III, Teil. 3, p. 1-192 に記載の方法に準じて合成することができる。

【0080】

(参考製造法20)

$X^2$  が窒素原子であり、 $X^1$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  が各々  $CR^5$  であり、Z が酸素原子を表す1, 3-オキサゾールである化合物 (d)、(e)、(i) および (j) は、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemi, Hetarene III, Teil. 1, p. 891-1012 に記載の方法に準じて合成することができる。

【0081】

(参考製造法21)

$X^2$  が窒素原子であり、 $X^1$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  が各々  $CR^5$  であり、Z が硫黄原子を表す1, 3-チアゾールである化合物 (d)、(e)、(i) および (j) は、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemi, Hetarene III, Teil. 3, p. 1-361 に記載の方法に準じて合成することができる。

【0082】

(参考製造法22)

$X^1$  及び  $X^3$  が窒素原子であり、 $X^2$  及び  $X^4$  が各々  $CR^5$  であり、Z が酸素原子を表す1, 2, 4-オキサジアゾールである化合物 (d)、(e)、(i) および (j) は、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemi, Hetarene III, Teil. 3, p. 409-518 に記載の方法に準じて合成することができる。

【0083】

(参考製造法23)

$X^2$  及び  $X^3$  が窒素原子であり、 $X^1$  及び  $X^4$  が各々  $CR^5$  であり、Z が酸素原子を表す1, 3, 4-オキサジアゾールである化合物 (d)、(e)、(i) および (j) は、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemi, Hetarene III, Teil. 3, p. 526-630 に記載の方法に準じて合成することができる。

【0084】

(参考製造法24)

$X^1$  及び  $X^3$  が窒素原子であり、 $X^2$  及び  $X^4$  が各々  $CR^5$  であり、Z が硫黄原子を表すが1, 2, 4-チアジアゾールである化合物 (d)、(e)、(i) および (j) は、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemi, Hetarene III, Teil. 4, p. 105-148 に記載の方法に準じて合成することができる。

【0085】

(参考製造法25)

$X^1$  及び  $X^4$  が窒素原子であり、 $X^2$  及び  $X^3$  が各々  $CR^5$  であり、Z が硫黄原子を表す1, 2, 5-チアジアゾールである化合物 (d)、(e)、(i) および (j) は、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemi, Hetarene III, Teil. 4, p. 152-168 に記載の方法に準じて合成することができる。

【0086】

(参考製造法26)

$X^2$  及び  $X^3$  が窒素原子であり、 $X^1$  及び  $X^4$  が各々  $CR^5$  であり、Z が硫黄原子を表す1, 3, 4-チアジアゾールである化合物 (d)、(e)、(i) および (j) は、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chem

i, Hetarene III, Teil. 4, p. 189-298に記載の方法に準じて合成することができる。

【0087】

(参考製造法27)

$X^1$  及び  $X^2$  が窒素原子であり、 $X^3$  及び  $X^4$  が各々  $CR^5$  であり、Zが $NR^6$ を表す1, 2, 3-トリアゾールである化合物(d)、(e)、(i)および(j)は、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Hetarene III, Teil. 4, p. 305-389に記載の方法に準じて合成することができる。

【0088】

(参考製造法28)

$X^1$  及び  $X^3$  が窒素原子であり、 $X^2$  及び  $X^4$  が各々  $CR^5$  であり、Zが $NR^6$ を表す1, 2, 4-トリアゾールである化合物(d)、(e)、(i)および(j)は、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Hetarene III, Teil. 4, p. 479-586に記載の方法に準じて合成することができる。

【0089】

本発明化合物が防除効力を示す有害生物としては、例えば有害昆虫類並びに有害ダニ類等の有害節足動物類及び有害線虫類が挙げられる。より具体的には例えば下記のもの挙げられる。

半翅目害虫: ヒメトビウンカ (*Laodelphax striatellus*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、セジロウンカ (*Sogatella furcifera*) 等のウンカ類、ツマグロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、タイワンツマグロヨコバイ (*Nephotettix virescens*) 等のヨコバイ類、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*) 等のアブラムシ類、アオクサカメムシ (*Nezara antennata*)、ホソヘリカメムシ (*Riptortus clavatus*)、オオトゲシチャバネアオカメムシ (*Plautia stali*)、クサギカメムシ (*Halyomorpha mista*) ラホシカメムシ (*Eysarcoris lewisi*)、トゲシラホシカメムシ (*Eysarcoris parvus*)、等のカメムシ類、オンシツコナジラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、シルバーリーフコナジラミ (*Bemisia argentifolii*) 等のコナジラミ類、アカマルカイガラムシ (*Aonidiella aurantii*)、サンホーゼカイガラムシ (*Comstockaspis perniciosus*)、シトラススノースケール (*Unaspis citri*)、ルビーロウムシ (*Ceroplastes rubens*)、イセリヤカイガラムシ (*Icerya purchasi*) 等のカイガラムシ類、グンバイムシ類、キジラミ類等。

【0090】

鱗翅目害虫: ニカメイガ (*Chilo suppressalis*)、コブノメイガ (*Cnaphalocrocis medinalis*)、ワタノメイガ (*Notarcha derogata*)、ノシメマダラメイガ (*Plodia interpunctella*) 等のメイガ類、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、アワヨトウ (*Pseudaletia separata*)、トリコブルシア属、ヘリオティス属、ヘリコベルパ属等のヤガ類、モンシロチョウ (*Pieris rapae*) 等のシロチョウ類、アドキソフィエス属、ナシヒメシンクイ (*Grapholita molesta*)、コドリング (*Cydia pomonella*) 等のハマキガ類、モモシンクイ (*Carposina niponensis*) 等のシンクイガ類、リオネティア属等のハモグリガ類、リマントリア属、ユープロクティス属等のドクガ類、コナガ (*Plutella xylostella*) 等のスガ類、ワタアカミムシ (*Pectinophora gossypiella*) 等のキバガ類、アメリカシロヒトリ (*Hyphantria cunea*) 等のヒトリガ類、イガ (*Tinea translucens*)、コイガ (*Tineola bisselliella*) 等のヒロズコガ類等。

【0091】

双翅目害虫: アカイエカ (*Culex pipiens pallens*)、コガタアカイエカ (*Culex tritaeniorhynchus*)、ネッタイエカ (*Culex quinquefasciatus*) 等のイエカ類、ネッタيشマカ (*Aedes aegypti*)、ヒトスジシマカ (*Aedes albopictus*) 等のエーデス属、(*Anopheles sinensis*) 等のアノフェレス属、ユスリカ類、イエバエ (*Musca domestica*)、オオイ

エバエ (*Muscina stabulans*) 等のイエバエ類、クロバエ類、ニクバエ類、ヒメイエバエ類、タネバエ (*Delia platura*)、タマネギバエ (*Delia antiqua*) 等のハナバエ類、ミバエ類、ショウジョウバエ類、チョウバエ類、ブユ類、アブ類、サンバエ類、ハモグリバエ類等。

【0092】

鞘翅目害虫：ウエスタンコーンルーツワーム (*Diabrotica virgifera virgifera*)、サザンコーンルーツワーム (*Diabrotica undecimpunctata howardi*) 等のコーンルーツワーム類、ドウガネブイブイ (*Anomala cuprea*)、ヒメコガネ (*Anomala rufocuprea*) 等のコガネムシ類、メイヌツウィービル (*Sitophilus zeamais*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chienensis*) 等のゾウムシ類、チャイロコメノゴミムシダマシ (*Tenebrio molitor*)、コクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*) 等のゴミムシダマシ類、イネドロオイムシ (*Oulema oryzae*)、ウリハムシ (*Aulacophora femoralis*)、キスジノミハムシ (*Phyllotreta striolata*)、コロラドハムシ (*Leptinotarsa decemlineata*) 等のハムシ類、シバンムシ類、ニジュウヤホシテントウ (*Epilachna vigintioctopunctata*) 等のエビラクナ類、ヒラタキクイムシ類、ナガシクイムシ類、カミキリムシ類、アオバアリガタハネカクシ (*Paederus fuscipes*) 等。

【0093】

ゴキブリ目害虫：チャバネゴキブリ (*Blattella germanica*)、クロゴキブリ (*Periplaneta fuliginosa*)、ワモンゴキブリ (*Periplaneta americana*)、トビイロゴキブリ (*Periplaneta brunnea*)、トウヨウゴキブリ (*Blatta orientalis*) 等。

【0094】

アザミウマ目害虫：ミナミキイロアザミウマ (*Thrips palmi*)、ネギアザミウマ (*Thrips tabaci*)、ミカンキイロアザミウマ (*Frankliniella occidentalis*)、ヒラズハナアザミウマ (*Frankliniella intonsa*) 等。

膜翅目害虫：アリ類、スズメバチ類、アリガタバチ類、ニホンカブラバチ (*Athalia japonica*) 等のハバチ類等。

【0095】

直翅目害虫：ケラ類、バッタ類等。

隠翅目害虫：ネコノミ (*Ctenocephalides felis*)、イヌノミ (*Ctenocephalides canis*)、ヒトノミ (*Pulex irritans*)、ケオプスネズミノミ (*Xenopsylla cheopis*) 等。

シラミ目害虫：コロモジラミ (*Pediculus humanus corporis*)、ケジラミ (*Phthirus pubis*)、ウシジラミ (*Haematopinus eurysternus*)、ヒツジジラミ (*Dalmalinia ovis*) 等。

シロアリ目害虫：ヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*)、イエシロアリ (*Coptotermes formosanus*) 等。

【0096】

ダニ目害虫：ナミハダニ (*Tetranychus urticae*)、カンザワハダニ (*Tetranychus kanzawai*)、ミカンハダニ (*Panonychus citri*)、リンゴハダニ (*Panonychus ulmi*)、オリゴニカス属等のハダニ類、ミカンサビダニ (*Aculops pelekassi*)、リンゴサビダニ (*Aculus schlechtendali*) 等のフシダニ類、チャノホコリダニ (*Polyphagotarsonemus latus*) 等のホコリダニ類、ヒメハダニ類、ケナガハダニ類、フタトゲチマダニ (*Haemaphysalis longicornis*)、ヤマトチマダニ (*Haemaphysalis flava*)、タイワンカクマダニ (*Dermacentor taiwanicus*)、ヤマトマダニ (*Ixodes ovatus*)、シュルツマダニ (*Ixodes persulcatus*)、オウシマダニ (*Boophilus microplus*) 等のマダニ類、ケナガコナダニ (*Tyrophagus putrescentiae*) 等のコナダニ類、コナヒョウヒダニ (*Dermatophagoides farinae*)、ヤケヒョウヒダニ (*Dermatophagoides pteromyssus*) 等のヒョウヒダニ類、ホソツメダニ (*Cheyletus eruditus*)、クワガタツメダニ (*Cheyletus malaccensis*)、ミナミツメダニ (*Cheyletus moorei*) 等のツメダニ類、ワケモ類等。

クモ類：カバキコマチグモ (*Chiracanthium japonicum*)、セアカゴケグモ (*Latrodectus hasseltii*) 等。

【0097】

唇脚綱類: ゲジ (*Thereuonema hilgendorfi*)、トビズムカデ (*Scolopendra subspinipes*) 等。

倍脚綱類: ヤケヤスデ (*Oxidus gracilis*)、アカヤスデ (*Nedyopus tambanus*) 等。

等脚目類: オカダンゴムシ (*Armadillidium vulgare*) 等。

腹足綱類: チャコウラナメクジ (*Limax marginatus*)、キイロコウラナメクジ (*Limax flavus*) 等。

線虫類: ミナミネグサレセンチュウ (*Pratylenchus coffeae*)、キタネグサレセンチュウ (*Pratylenchus fallax*)、ダイズシストセンチュウ (*Heterodera glycines*)、ジャガイモシストセンチュウ (*Globodera rostochiensis*)、キタネコブセンチュウ (*Meloidogyne hapla*)、サツマイモネコブセンチュウ (*Meloidogyne incognita*) 等。

#### 【0098】

本発明の有害生物防除剤は本発明化合物そのものでもよいが、通常は固体担体、液体担体及び又はガス状担体と混合し、更に必要に応じて界面活性剤その他の製剤用補助剤を添加して、乳剤、油剤、シャンプー剤、フロアブル剤、粉剤、水和剤、粒剤、ペースト状製剤、マイクロカプセル製剤、泡沫剤、エアゾール製剤、炭酸ガス製剤、錠剤、樹脂製剤等の形態に製剤化されたものである。これらの製剤は、毒餌、蚊取り線香、電気蚊取りマット、燻煙剤、燻蒸剤、シートに加工されて、使用されることもある。

これらの製剤は、本発明化合物を通常 0.1~95 重量%含有する。

#### 【0099】

製剤化の際に用いられる固体担体としては、例えば粘土類 (カオリンクレー、珪藻土、ベントナイト、フバサミクレー、酸性白土等)、合成含水酸化珪素、タルク、セラミック、その他の無機鉱物 (セリサイト、石英、硫黄、活性炭、炭酸カルシウム、水和シリカ等)、化学肥料 (硫安、磷安、硝安、塩安、尿素等) 等の微粉末及び粒状物が挙げられる。

#### 【0100】

液体担体としては、例えば芳香族または脂肪族炭化水素類 (キシレン、トルエン、アルキルナフタレン、フェニルキシリルエタン、ケロシン、軽油、ヘキサン、シクロヘキサン等)、ハロゲン化炭化水素類 (クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン等)、アルコール類 (メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等)、エーテル類 (ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、エステル類 (酢酸エチル、酢酸ブチル等)、ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)、ニトリル類 (アセトニトリル、イソブチロニトリル等)、スルホキシド類 (ジメチルスルホキシド等)、酸アミド類 (N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、植物油 (大豆油、綿実油等)、植物精油 (オレンジ油、ヒソップ油、レモン油等) および水などが挙げられる。

#### 【0101】

ガス状担体としては、例えばブタンガス、フロンガス、液化石油ガス (LPG)、ジメチルエーテル、炭酸ガス等を挙げることができる。

#### 【0102】

界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルアリールエーテル類及びそのポリオキシエチレン化物、ポリエチレングリコールエーテル類、多価アルコールエステル類及び糖アルコール誘導体が挙げられる。

#### 【0103】

その他の製剤用補助剤としては、固着剤、分散剤及び安定剤等、具体的には例えばカゼイン、ゼラチン、多糖類 (澱粉、アラビアガム、セルロース誘導体、アルギン酸等)、リグニン誘導体、ベントナイト、糖類、合成水溶性高分子 (ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類等)、PAP (酸性リン酸イソプロピル)、BHT (

2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、BHA(2-tert-ブチル-4-メトキシフェノールと3-tert-ブチル-4-メトキシフェノールとの混合物)、植物油、鉱油、脂肪酸及び脂肪酸エステルが挙げられる。

#### 【0104】

樹脂製剤の基材としては、例えば塩化ビニル系重合体、ポリウレタン等を挙げることができ、これらの基材には必要によりフタル酸エステル類(フタル酸ジメチル、フタル酸ジオクチル等)、アジピン酸エステル類、ステアリン酸等の可塑剤が添加されていてもよい。樹脂製剤は該基材中に化合物を通常の混練装置を用いて混練した後、射出成型、押出成型、プレス成型等により成型することにより得られ、必要により更に成型、裁断等の工程を経て、板状、フィルム状、テープ状、網状、ひも状等の樹脂製剤に加工できる。これらの樹脂製剤は、例えば動物用首輪、動物用イヤータグ、シート製剤、誘引ひも、園芸用支柱として加工される。

#### 【0105】

毒餌の基材としては、例えば穀物粉、植物油、糖、結晶セルロース等が挙げられ、更に必要に応じて、ジブチルヒドロキシルエン、ノルジヒドロゲアイアレチン酸等の酸化防止剤、デヒドロ酢酸等の保存料、トウガラシ末等の子供やペットによる誤食防止剤、チーズ香料、タマネギ香料ピーナッツオイル等の害虫誘引性香料等が添加される。

#### 【0106】

本発明の有害生物防除剤は、例えば有害生物に直接、及び/または有害生物の生息場所(植物体、動物体、土壌等)に施用することにより用いられる。

#### 【0107】

本発明の有害生物防除剤を農林害虫の防除に用いる場合は、その施用量は有効成分量として通常 $1 \sim 10000 \text{ g/ha}$ 、好ましくは $10 \sim 1000 \text{ g/ha}$ である。乳剤、水和剤、フロアブル剤、マイクロカプセル製剤等は通常有効成分濃度が $1 \sim 10000 \text{ ppm}$ となるように水で希釈して使用し、粉剤、粒剤等は通常そのまま使用する。これらの製剤を有害生物から保護すべき植物に対して直接散布してもよい。これらの製剤を土壌に処理することにより土壌に棲息する有害生物を防除することもでき、またこれらの製剤を植物を植え付ける前の苗床に処理したり、植付時に植穴や株元に処理することもできる。さらに、本発明の有害生物防除剤のシート製剤を植物に巻き付けたり、植物の近傍に設置したり、株元の土壌表面に敷くなどの方法でも施用することができる。

#### 【0108】

本発明の有害生物防除剤を防疫用として用いる場合は、その施用量は空間に適用するときには有効成分量として通常 $0.001 \sim 10 \text{ mg/m}^3$ であり、平面に適用するときには $0.001 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。乳剤、水和剤、フロアブル剤等は通常有効成分濃度が $0.01 \sim 10000 \text{ ppm}$ となるように水で希釈して施用し、油剤、エアゾール、燻煙剤、毒餌等は通常そのまま施用する。

本発明の有害生物防除剤をウシ、ウマ、ブタ、ヒツジ、ヤギ、ニワトリ用の家畜、イヌ、ネコ、ラット、マウス等の小動物の外部寄生虫防除に用いる場合は、獣医学的に公知の方法で動物に使用することができる。具体的な使用方法としては、全身抑制(systemic control)を目的にする場合には、例えば錠剤、飼料混入、坐薬、注射(筋肉内、皮下、静脈内、腹腔内等)により投与され、非全身的抑制(non-systemic control)を目的とする場合には、例えば油剤若しくは水性液剤を噴霧する、ポアオン(pour-on)処理若しくはスポットオン(spot-on)処理を行う、シャンプー製剤で動物を洗う又は樹脂製剤を首輪や耳札にして動物に付ける等の方法により用いられる。動物体に投与する場合の本発明化合物の量は、通常動物の体重 $1 \text{ kg}$ に対して、 $0.1 \sim 1000 \text{ mg}$ の範囲である。

#### 【0109】

本発明の有害生物防除剤は他の殺虫剤、殺線虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、共力剤、肥料、土壌改良剤、動物用飼料等と混用又は併用することもできる。

#### 【0110】

かかる他の殺虫剤、殺ダニ剤の有効成分としては、例えば、アレスリン、テトラメスリ

ン、プラレトリン、フェノトリン、レスメトリン、シフェノトリン、ペルメトリン、シペルメトリン、アルファシペルメトリン、ゼータシペルメトリン、デルタメトリン、トラロメトリン、シフルトリン、ベータシフルトリン、シハロトリン、ラムダシハロトリン、フラメトリン、イミプロトリン、エトフェンプロクス、フェンバレレート、エスフェンバレレート、フェンプロバトリン、シラフルオフェン、ビフェントリン、トランスフルスリン、フルシトリネート、タウフルバリネート、アクリナトリン、テフルトリン等のピレスロイド化合物、ジクロロボス、フェニトロチオン、シアノホス、プロフェノホス、スルプロホス、フェントエート、イソキサチオン、テトラクロロビンホス、フェンチオン、クロルピリホス、ダイアジノン、アセフェート、テルブホス、フォレート、クロルエトキシホス、ホスチアゼート、エトプロホス、カズサホス、メチダチオン等の有機燐化合物、プロボキサール、カルバリル、メトキサジアゾン、フェノブカルブ、メソミル、チオジカルブ、アラニカルブ、ベンフラカルブ、オキサミル、アルジカルブ、メチオカルブ等のカーバメート化合物、ルフエヌロン、クロルフルアズロン、ヘキサフルムロン、ジフルベンズロン、トリフルムロン、テフルベンズロン、フルフェノクスロン、フルアズロン、ノバルロン、トリアズロン等のベンゾイルフェニルウレア化合物、ピリプロキシフェン、メトブレン、ハイドロブレン、フェノキシカルブ等の幼若ホルモン様物質、アセタミプリド、ニテンピラム、チアクロプリド、チアメトキサム、ジノテフラン等のネオニコチノイド系化合物、アセトプロール、エチプロール等のN-フェニルピラゾール系化合物、テブフェノジド、クロマフェノジド、メトキシフェノジド、ハロフェノジド等のベンゾイルヒドラジン化合物、ジアフェンチウロン、ピメトロジン、フロニカミド、トリアザメート、ププロフェジン、スピノサド、エマメクチン安息香酸塩、クロルフェナビル、インドキサカルブMP、ピリダリル、シロマジン、フェンピロキシメート、テブフェンピラド、トルフェンピラド、ピリダベン、ピリミジフェン、フルアクリピリム、エトキサゾール、フェナザキン、アセキノシル、ヘキシチアゾクス、クロフェンテジン、酸化フェンブタスズ、ジコホル、プロバルギット、エバーメクチン、ミルベメクチン、アミトラズ、カルタップ、ベンスルタップ、チオシクラム、エンドスルファン、スピロジクロフェン、スピロメシフェン及びアザジラクチンがあげられる。

#### 【0111】

かかる他の殺菌剤の有効成分としては、例えば、アゾキシストロビン等のストロビルリン化合物、トリクロホスメチル等の有機リン化合物、トリフルミゾール、ペフラゾエート、ジフェノコナゾール等のアゾール化合物、フサライド、フルトラニル、バリダマイシン、プロベナゾール、ジクロメジン、ペンシクロン、ダゾメット、カスガマイシン、IBP、ピロキロン、オキシリニック酸、トリシクラゾール、フェリムゾン、メプロニル、EDDP、イソプロチオラン、カルプロパミド、ジクロシメット、フラメトピル、フルジオキシニル、プロシミドン及びジエトフェンカルブがあげられる。

#### 【実施例】

##### 【0112】

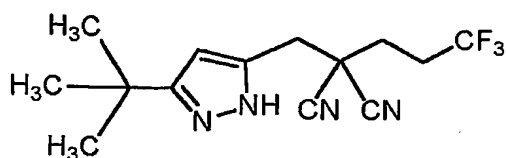
次に、本発明を製造例、製剤例及び試験例等によりさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

まず、本発明化合物の製造例を示す。

##### 【0113】

#### 製造例1

3-tert-ブチル-5-(クロロメチル)-1H-ピラゾール・塩酸塩1.32g及び(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル1.13gをN,N-ジメチルホルムアミド21mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム1.93gを加え、さらに室温で3時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される[(3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-5-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



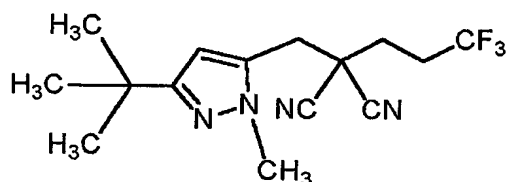
(以下、本発明化合物 (1) と記す。) 1.35 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.32 (9H, s), 2.18–2.27 (2H, m), 2.44–2.59 (2H, m), 3.34 (2H, s), 6.16 (1H, s), 10.19 (1H, br. s)

【0114】

#### 製造例 2

5-(クロロメチル)-3-*t*-ブチル-1-メチル-1*H*-ピラゾール・塩酸塩 2.52 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.83 g を *N,N*-ジメチルホルムアミド 25 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 3.12 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される [(3-*t*-ブチル-1-メチル-1*H*-ピラゾール-5-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



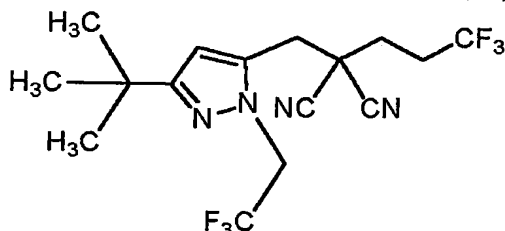
(以下、本発明化合物 (2) と記す。) 0.44 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.30 (9H, s), 2.25–2.29 (2H, m), 2.49–2.61 (2H, m), 3.34 (2H, s), 3.85 (3H, s), 6.23 (1H, s)

【0115】

#### 製造例 3

3-*t*-ブチル-5-(クロロメチル)-1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-1*H*-ピラゾール・塩酸塩 2.13 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.18 g を *N,N*-ジメチルホルムアミド 21 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.02 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される 2-[(3-*t*-ブチル-1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-1*H*-ピラゾール-5-イル) メチル]-2-(3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



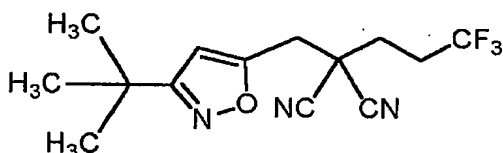
(以下、本発明化合物 (3) と記す。) 1.49 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.39 (9H, s), 2.26–2.29 (2H, m), 2.45–2.56 (2H, m), 3.29 (2H, s), 4.77 (2H, q), 6.17 (1H, s)

## 【0116】

## 製造例 4

3-tert-ブチル-5-(クロロメチル) イソオキサゾール 1.12 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.30 g を N, N-ジメチルホルムアミド 24 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.21 g を加え、さらに室温で 3 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した。残渣をヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される [(3-tert-ブチルイソオキサゾール-5-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



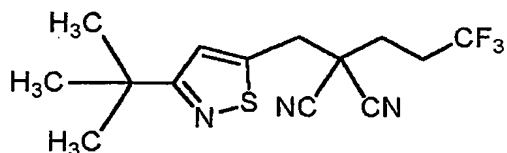
(以下、本発明化合物 (4) と記す。) 0.55 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.35 (9H, s), 2.26-2.29 (2H, m), 2.48-2.60 (2H, m), 3.48 (2H, s), 6.35 (1H, s)

## 【0117】

## 製造例 5

3-tert-ブチル-5-(クロロメチル) イソチアゾール 1.36 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.37 g を N, N-ジメチルホルムアミド 27 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.35 g を加え、さらに室温で 5 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した。残渣をヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される [(3-tert-ブチルイソチアゾール-5-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



(以下、本発明化合物 (5) と記す。) 0.89 g を得た。

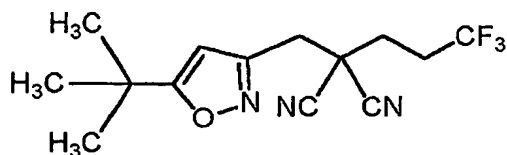
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.34 (9H, s), 2.26-2.30 (2H, m), 2.49-2.61 (2H, m), 3.38 (2H, s), 6.11 (1H, s)

## 【0118】

## 製造例 6

5-tert-ブチル 3-(クロロメチル) -イソオキサゾール 0.69 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.65 g を N, N-ジメチルホルムアミド 12 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.11 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した。残渣をヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される [(5-tert-ブチルイソオキサゾール-3-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル





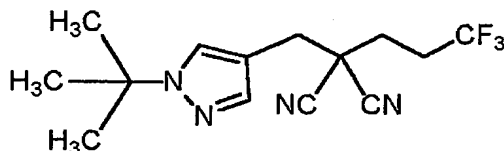
(以下、本発明化合物(6)と記す。) 0.36 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.37 (9H, s), 2.25–2.29 (2H, m), 2.49–2.60 (2H, m), 3.38 (2H, s), 6.10 (1H, s)

【0119】

#### 製造例7

1-*t*-ブチル-4-(クロロメチル)-1H-ピラゾール・塩酸塩0.91 g及び(3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル0.81 gをN, N-ジメチルホルムアミド10 mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム1.38 gを加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した。残渣をヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される[(1-*t*-ブチル-1H-ピラゾール-4-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



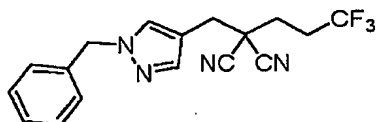
(以下、本発明化合物(7)と記す。) 0.34 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.60 (9H, s), 2.17–2.21 (2H, m), 2.48–2.57 (2H, m), 3.20 (2H, s), 7.55 (1H, s), 7.61 (1H, s)

【0120】

#### 製造例8

1-ベンジル-4-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩2.39 g及び(3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル1.59 gをN, N-ジメチルホルムアミド30 mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム2.76 gを加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した。残渣をヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される[(1-ベンジル-1H-ピラゾール-4-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



(以下、本発明化合物(8)と記す。) 1.94 gを得た。

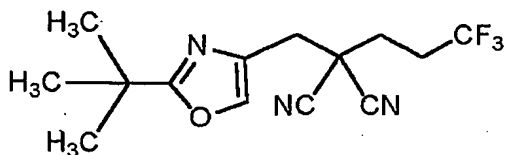
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 2.15–2.91 (2H, m), 2.44–2.56 (2H, m), 3.18 (2H, s), 5.32 (2H, s), 7.21–7.23 (2H, m), 7.30–7.38 (3H, m), 7.48 (1H, s), 7.57 (1H, s)

【0121】

#### 製造例9

2-*t*-ブチル-4-(クロロメチル)-1, 3-オキサゾール1.04 g及び(3,

3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.97 g を N, N-ジメチルホルムアミド 24 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.66 g を加え、さらに室温で3時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(2-*t*-ブチル-1, 3-オキサゾール-4-イル)メチル](3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



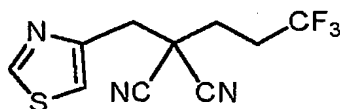
(以下、本発明化合物(9)と記す。) 0.64 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.32 (9H, s), 2.31–2.35 (2H, m), 2.51–2.60 (2H, m), 3.25 (2H, s), 7.64 (1H, s)

【0122】

#### 製造例10

4-(クロロメチル) 1, 3-チアゾール・塩酸塩 1.02 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.97 g を N, N-ジメチルホルムアミド 18 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.66 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(1, 3-チアゾール-4-イル)メチル](3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



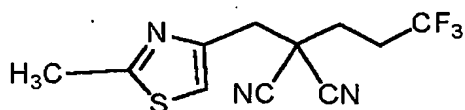
(以下、本発明化合物(10)と記す。) 0.93 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 2.29–2.34 (2H, m), 2.52–2.63 (2H, m), 3.56 (2H, s), 7.45 (1H, s), 8.86 (1H, s)

【0123】

#### 製造例11

4-(クロロメチル)-2-メチル-1, 3-チアゾール 0.48 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.42 g を N, N-ジメチルホルムアミド 10 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 0.74 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(2-メチル-1, 3-チアゾール-4-イル)メチル](3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



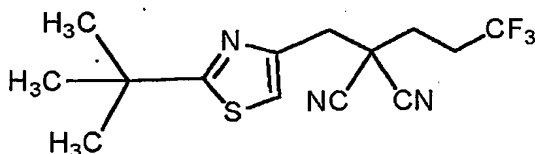
(以下、本発明化合物(11)と記す。) 0.14 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 2.29–2.33 (2H, m), 2.50–2.62 (2H, m), 2.72 (3H, s), 3.44 (2H, s), 7.21 (1H, s)

【0124】

## 製造例 12

2-*t*-ブチル-4-(クロロメチル)-1,3-チアゾール 0.48 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.45 g を N,N-ジメチルホルムアミド 10 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 0.39 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(2-*t*-ブチル-1,3-チアゾール-4-イル) メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



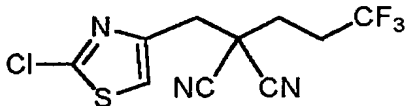
(以下、本発明化合物 (12) と記す。) 0.54 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.42 (9H, s), 2.30-2.34 (2H, m), 2.52-2.64 (2H, m), 3.44 (2H, s), 7.18 (1H, s)

【0125】

## 製造例 13

2-クロロ-4-(クロロメチル)-1,3-チアゾール 0.56 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.48 g を N,N-ジメチルホルムアミド 20 ml に溶解し、氷冷下撹拌しながら該溶液に炭酸カリウム 0.88 g を加え、さらに室温で 5 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(2-クロロ-1,3-チアゾール-4-イル) メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



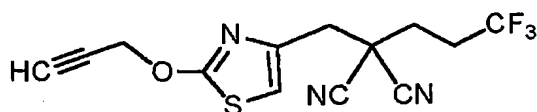
(以下、本発明化合物 (13) と記す。) 0.63 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 2.28-2.35 (2H, m), 2.50-2.63 (2H, m), 3.42 (2H, s), 7.31 (1H, s)

【0126】

## 製造例 14

4-(クロロメチル)-2-(プロパルギルオキシ)-1,3-チアゾール 0.3 g、(3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.29 g、N,N-ジメチルホルムアミド 10 ml 及び炭酸カリウム 0.54 g を用い製造例 13 記載の方法に準じて得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(2-(プロパルギルオキシ)-1,3-チアゾール-4-イル) メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



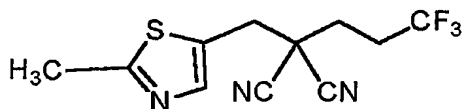
(以下、本発明化合物 (14) と記す。) 0.08 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 2.31-2.38 (2H, m), 2.55 (1H, s), 2.46-2.61 (2H, m), 3.43 (2H, s), 5.01 (2H, s), 6.75 (1H, s)

【0127】

## 製造例 15

5-(クロロメチル)-2-メチル-1,3-チアゾール・塩酸塩 0.66 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.60 g を N,N-ジメチルホルムアミド 15 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.02 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(2-メチル-1,3-チアゾール-5-イル) メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



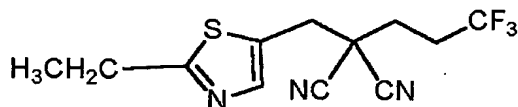
(以下、本発明化合物 (15) と記す。) 0.52 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 2.29–2.33 (2H, m), 2.50–2.60 (2H, m), 2.74 (3H, s), 3.50 (2H, s), 7.62 (1H, s)

【0128】

## 製造例 16

5-(クロロメチル)-2-エチル-1,3-チアゾール・塩酸塩 0.58 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.49 g を N,N-ジメチルホルムアミド 12 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 0.83 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(2-エチル-1,3-チアゾール-5-イル) メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



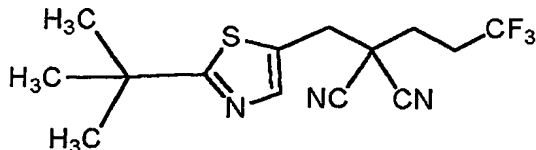
(以下、本発明化合物 (16) と記す。) 0.45 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.41 (3H, t), 2.22–2.26 (2H, m), 2.49–2.61 (2H, m), 3.05 (2H, q), 3.52 (2H, s), 7.64 (1H, s)

【0129】

## 製造例 17

2-tert-ブチル-5-(クロロメチル)-1,3-チアゾール・塩酸塩 1.41 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.81 g を N,N-ジメチルホルムアミド 15 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.38 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(2-tert-ブチル-1,3-チアゾール-5-イル) メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



(以下、本発明化合物 (17) と記す。) 0.86 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.46 (9H, s), 2.22–2.27 (2H, m), 2.49–2.61 (2H, m), 3.52 (2H, s), 7.

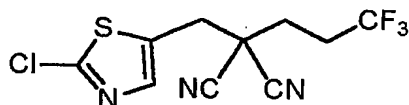
出証特 2004-3101406

64 (1H, s)

【0130】

## 製造例 18

2-クロロ-5-(クロロメチル)-1,3-チアゾール 0.50 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.49 g を N,N-ジメチルホルムアミド 10 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 0.83 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に飽和食塩水を加え、MTBE で抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をヘキサン-MTBE で再結晶し、下式で示される [(2-クロロ-1,3-チアゾール-5-イル)メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



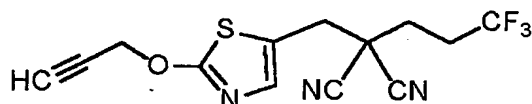
(以下、本発明化合物 (18) と記す。) 0.53 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 2.20-2.30 (2H, m)、2.50-2.63 (2H, m)、3.49 (2H, s)、7.60 (1H, s)

【0131】

## 製造例 19

窒素雰囲気下で、[[2-(プロパルギルオキシ)-1,3-チアゾール-5-イル]メチル] マロノニトリル 0.75 g 及び 1,1,1-トリフルオロ-3-ヨードプロパン 0.82 g を N,N-ジメチルホルムアミド 20 ml に溶解し、室温下撹拌しながら炭酸カリウム 0.60 g を加え、さらに室温で 5 時間撹拌した。反応混合物に飽和食塩水を加え、MTBE で抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をヘキサン-MTBE で再結晶し、下式で示される [[2-(プロパルギルオキシ)-1,3-チアゾール-5-イル]メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



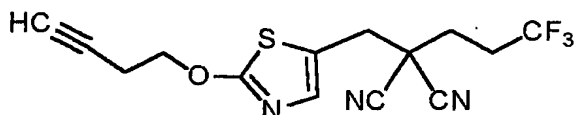
(以下、本発明化合物 (19) と記す。) 0.80 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 2.20-2.30 (2H, m)、2.50-2.65 (2H, m)、2.60 (1H, s)、3.40 (2H, s)、5.07 (2H, s)、7.16 (1H, s)

【0132】

## 製造例 20

2-(3-ブチニル-1-オキシ)-5-(クロロメチル)-1,3-チアゾール 0.21 g (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.26 g、N,N-ジメチルホルムアミド 10 ml 及び炭酸カリウム 0.35 g を用い製造例 13 記載の方法に準じて得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [[2-(3-ブチニル-1-オキシ)-5-イル]メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



(以下、本発明化合物 (20) と記す。) 0.17 g を得た。

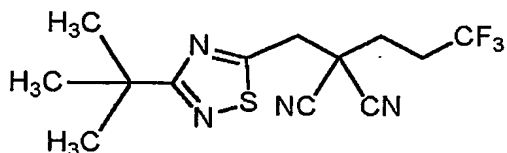
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 2.05 (1H, s)、2.20-2.28 (2H, m)、2.48-2.60 (2H, m)、2.70-2.76 (2H,

m)、3.38 (2H, s)、4.53 (2H, t)、7.12 (1H, s)

【0133】

製造例21

3-*t*-ブチル-5-(クロロメチル)-1,2,4-チアジアゾール・塩酸塩0.76g及び(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.71gをN,N-ジメチルホルムアミド15mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム1.20gを加え、さらに室温で10時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(3-*t*-ブチル-1,2,4-チアジアゾール-5-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



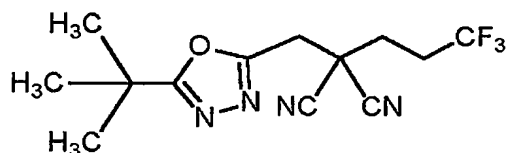
(以下、本発明化合物(21)と記す。)0.66gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.45 (9H, s)、2.44–2.48 (2H, m)、2.55–2.64 (2H, m)、3.79 (2H, s)

【0134】

製造例22

2-*t*-ブチル-5-(クロロメチル)-1,3,4-オキサジアゾール0.87g及び(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.89gをN,N-ジメチルホルムアミド15mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム1.38gを加え、さらに室温で10時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(3-*t*-ブチル-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



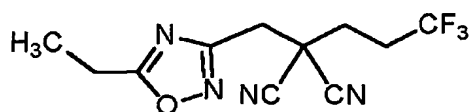
(以下、本発明化合物(22)と記す。)0.88gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.45 (9H, s)、2.39–2.46 (2H, m)、2.51–2.63 (2H, m)、3.62 (2H, s)

【0135】

製造例23

3-(クロロメチル)-5-エチル-1,2,4-オキサジアゾール0.57g及び(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.65gをN,N-ジメチルホルムアミド20mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム0.62gを加え、さらに室温で4時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(5-エチル-1,2,4-オキサジアゾール-3-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



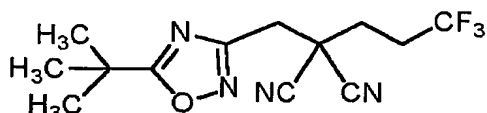
(以下、本発明化合物(23)と記す。) 0.78gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.44 (3H, t), 2.40-2.49 (2H, m), 2.50-2.63 (2H, m), 2.97 (2H, q), 3.50 (2H, s)

【0136】

#### 製造例24

5-*t*-ブチル-3-(クロロメチル)-1,2,4-オキサジアゾール1.50g及び(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル1.40gをN,N-ジメチルホルムアミド50mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム2.40gを加え、さらに室温で4時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(5-*t*-ブチル-1,2,4-オキサジアゾール-3-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



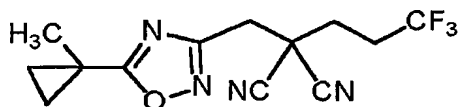
(以下、本発明化合物(24)と記す。) 0.88gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.44 (9H, s), 2.40-2.45 (2H, m), 2.50-2.65 (2H, m), 3.47 (2H, s)

【0137】

#### 製造例25

5-(1-メチルシクロプロピル)-3-(クロロメチル)-1,2,4-オキサジアゾール0.97g及び(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.64gをN,N-ジメチルホルムアミド20mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム0.86gを加え、さらに室温で4時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される{[5-(1-メチルシクロプロピル)-1,2,4-オキサジアゾール-3-イル]メチル}(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



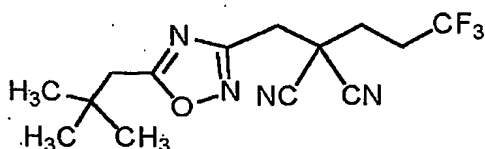
(以下、本発明化合物(25)と記す。) 0.33gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.09 (2H, m), 1.45 (2H, m), 1.57 (3H, s), 2.30-2.45 (2H, m), 2.45-2.63 (2H, m), 3.42 (2H, s)

【0138】

#### 製造例26

5-(2,2-ジメチルプロピル)-3-(クロロメチル)-1,2,4-オキサジアゾール0.21g及び(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.19gをN,N-ジメチルホルムアミド10mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム0.17gを加え、さらに室温で4時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される{[5-(2,2-ジメチルプロピル)-1,2,4-オキサジアゾール-3-イル]メチル}(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



(以下、本発明化合物 (26) と記す。) 0.18 g を得た。

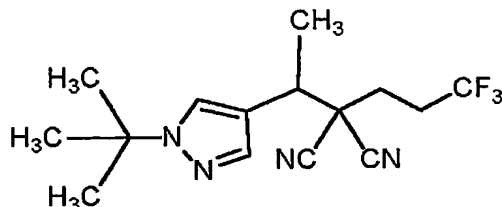
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)) : 0.98 (9H, s)、2.29~2.38 (2H, m)、2.42~2.55 (2H, m)、2.77 (2H, s)、3.42 (2H, s) :

【0139】

【0140】

製造例 27

1-ブromo-3,3,3-trifluoropropyl 0.71 g 及び [1-(1-t-butyl-1H-pyrazol-4-yl)ethyl] malonitrile 0.77 g を N,N-dimethylformamide 4 ml に溶解し、氷冷下攪拌した該溶液に炭酸カリウム 0.55 g 及びヨウ化カリウム 0.66 g を加え、さらに室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下式で示される [1-(1-t-butyl-1H-pyrazol-4-yl)ethyl] (3,3,3-trifluoropropyl) malonitrile



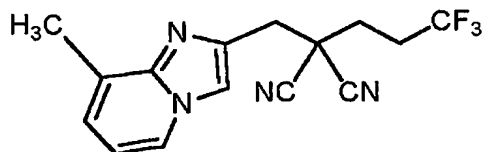
(以下、本発明化合物 (27) と記す。) 0.49 g を得た。

 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.61 (9H, s), 1.65 (3H, d), 2.04–2.09 (2H, m), 2.42–2.53 (2H, m), 3.25 (1H, q), 7.51 (1H, s), 7.55 (1H, s)

【0 1 4 1】

製造例 28

2- (クロロメチル) -8-メチルイミダゾ[1, 2-a]ピリジン 1. 52 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1. 36 g を N, N-ジメチルホルムアミド 20 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1. 16 g を加え、さらに室温で 7 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した後、ヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される [(8-メチルイミダゾ[1, 2-a]ピリジン-2-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



(以下、本発明化合物 (28) と記す。) 1.50 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)) : 2.38–2.42 (2H, m)、2.54–2.66 (2H, m)、2.57 (3H, s)、3.53 (2H, s)、6.

出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 1 4 0 6

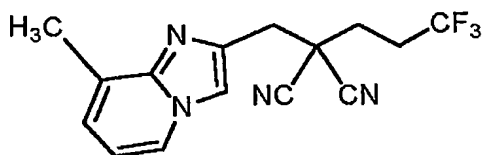


7.3 (1H, t)、7.00 (1H, dd)、7.66 (1H, s)、7.97 (1H, d)

【0142】

製造例29

2-(クロロメチル)-5-メチルイミダゾ[1,2-a]ピリジン1.67g及び(3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル1.49gをN,N-ジメチルホルムアミド25mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム2.54gを加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した後、ヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される[(5-メチルイミダゾ[1,2-a]ピリジン-2-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



(以下、本発明化合物(29)と記す。)1.92gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 2.37-2.41 (2H, m)、2.51-2.63 (2H, m)、2.57 (3H, s)、3.63 (2H, s)、6.67 (1H, dd)、7.19 (1H, dd)、7.48 (1H, d)、7.56 (1H, s)

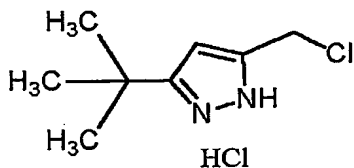
【0143】

次に、中間体化合物の製造例を参考製造例として示す。

【0144】

参考製造例1

3-tert-ブチル-5-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩(下式)



上記化合物はJ. Org. Chem., 67, 9200 (2002)に記載する方法にて製造することができる。

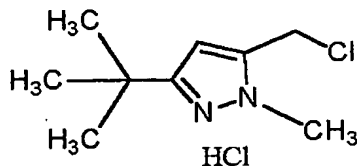
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.47 (9H, s)、4.78 (1H, s)、6.42 (1H, s)

【0145】

参考製造例2

参考製造例1の方法に準じて、下記化合物を合成した。

3-tert-ブチル-5-(クロロメチル)-1-メチル-1H-ピラゾール塩酸塩(下式)



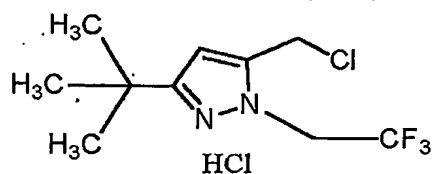
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.48 (9H, s)、4.33 (3H, s)、4.61 (2H, s)、6.37 (1H, s)

【0146】

参考製造例3

参考製造例1の方法に準じて、下記化合物を製造した。

3-tert-ブチル-5-(クロロメチル)-1-(2,2,2-トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩(下式)

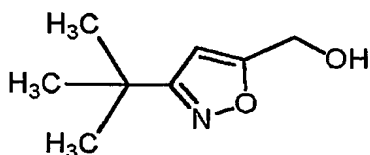


$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.38 (9H, s), 4.54 (2H, s), 4.74 (2H, q), 6.16 (1H, s)

【0147】

参考製造例 4-1

3-tert-ブチル-イソオキサゾール-5-イルメタノール(下式)



上記化合物は J. Org. Chem., 67, 9200 (2002) に記載の方法にて 2,2-ジメチル-6-(テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イルオキシ)-4-ヘキシン-3-オンを製造し、これを用いて以下に記載する方法にて製造することができる。

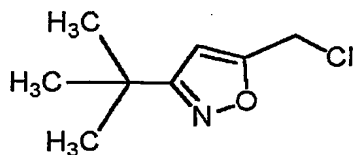
2,2-ジメチル-6-(テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イルオイル)-4-ヘキシン-3-オン 4.49 g をメタノール 20 ml に溶解した後、該混合液にナトリウムメトキシド 1.30 g を加えた。ヒドロキシルアミン塩酸塩 1.53 g を加えた後、70℃で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、濃塩酸で pH 2 とし、室温で18時間攪拌した。炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、3-tert-ブチル-イソオキサゾール-5-イルメタノール 1.12 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.33 (9H, s), 4.74 (2H, s), 6.16 (1H, s)

【0148】

参考製造例 4-2

3-tert-ブチル-5-(クロロメチル)-イソオキサゾール(下式)



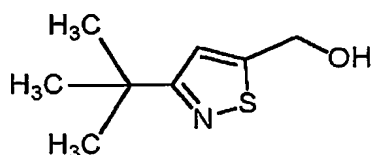
3-tert-ブチル-イソオキサゾール-5-イルメタノール 1.12 g をジクロロメタン 35 ml に溶解し、該混合液に塩化チオニル 2.4 ml を加えた。室温で一晩攪拌後、減圧下濃縮した。残渣をヘキサンで洗浄し、3-tert-ブチル-5-(クロロメチル)-イソオキサゾール 1.12 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.34 (9H, s), 4.58 (2H, s), 6.22 (1H, s)

【0149】

参考製造例 5-1

3-tert-ブチル-イソチアゾール-5-イルメタノール(下式)



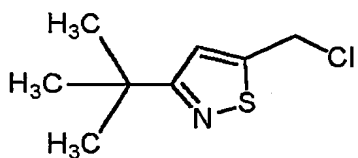
上記化合物はHeterocycles, 27, 97 (1989)に記載する方法にて製造することができる。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.34 (9H, s)、2.33 (1H, br. s)、4.72 (2H, s)、6.00 (1H, s)

【0150】

参考製造例 5-2

3-tert-ブチル-5-(クロロメチル)イソチアゾール(下式)



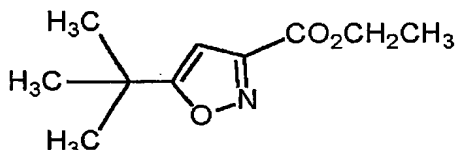
3-tert-ブチル-イソチアゾール-5-イルメタノール 1.61 g をジクロロメタン 50 ml に溶解し、該混合液に塩化チオニル 3.2 ml を加えた。室温で 5 時間攪拌後、減圧下濃縮し、3-tert-ブチル-5-(クロロメチル)イソチアゾール 1.12 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.36 (9H, s)、4.55 (2H, s)、6.05 (1H, s)

【0151】

参考製造例 6-1

5-tert-ブチル-イソオキサゾール-3-カルボン酸エチル(下式)



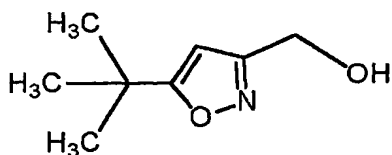
tert-ブチルアセチレン 5.61 g 及び (2E)-クロロ(ヒドロキシイミノ)酢酸エチル 9.09 g を乾燥テトラヒドロフラン 70 ml に溶解した。0℃に冷却した該溶液にトリエチルアミン 11.4 ml を 30 分間かけて滴下し、室温にて一晩攪拌した。反応混合物に飽和食塩水を加え、有機層を分離し、MTBE で抽出した。有機層を合わせ、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、5-tert-ブチル-イソオキサゾール-3-カルボン酸エチル 1.83 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.37 (9H, s)、1.39 (3H, t)、4.40 (2H, q)、6.37 (1H, s)

【0152】

参考製造例 6-2

5-tert-ブチル-イソオキサゾール-3-イルメタノール(下式)



5-tert-ブチル-イソオキサゾール-5-カルボン酸エチル 1.83 g をテトラヒドロ

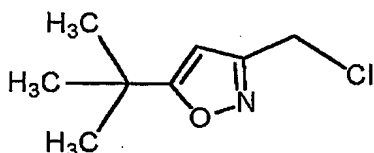
フラン18mlに溶解した。該溶液にエタノール10mlに溶解した水素化ホウ素ナトリウム0.70gを加え、室温で10時間攪拌した。反応混合物に水5mlを加え、減圧下5mlまで濃縮した。濃縮液をMTBEで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、5-*t*-ブチル-イソオキサゾール-3-イルメタノール0.62gを得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.35 (9H, s)、1.94 (1H, br. s)、4.72 (2H, d)、6.00 (1H, s)

【0153】

参考製造例6-3

5-*t*-ブチル-3-(クロロメチル)イソオキサゾール(下式)



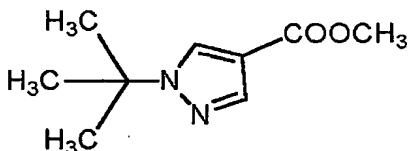
5-*t*-ブチル-イソオキサゾール-3-イルメタノール0.62gをジクロロメタン12mlに溶解し、該溶液に塩化チオニル0.9mlを加えた後、室温で5時間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、5-*t*-ブチル-3-(クロロメチル)イソオキサゾール0.69gを得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.34 (9H, s)、4.55 (2H, s)、6.05 (1H, s)

【0154】

参考製造例7-1

1-*t*-ブチル-1*H*-ピラゾール-4-カルボン酸メチル(下式)



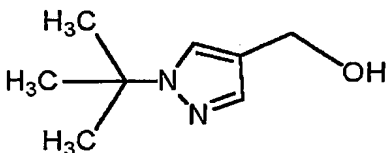
2-(ジメトキシメチル)-3-ヒドロキシアクリル酸メチルナトリウム塩8.51gをエタノール80mlに懸濁し、*t*-ブチルヒドラジン塩酸塩8.09gを加えた後、60℃で4時間攪拌した。室温まで冷却した反応混合物に水50mlを加え、減圧下50mlまで濃縮した。濃縮液を酢酸エチルで抽出後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣を冷ヘキサンで再結晶し、1-*t*-ブチル-ピラゾール-4-カルボン酸メチル5.26gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.62 (9H, s)、3.83 (3H, s)、7.93 (1H, s)、8.02 (1H, s)

【0155】

参考製造例7-2

1-*t*-ブチル-1*H*-ピラゾール-4-イルメタノール(下式)



窒素雰囲気下、リチウムアルミニウムヒドリド1.25gを乾燥テトラヒドロフラン100mlに懸濁し、反応液中に0℃で攪拌しながらテトラヒドロフラン50mlに溶解した1-*t*-ブチル-1*H*-ピラゾール-4-カルボン酸メチル5.01gを30分間かけて滴下した。滴下後、室温で7時間攪拌した後、反応混合物を0℃に冷却した後、1モル/L水酸化カリウム水溶液10mlを滴下した。沈殿をろ過した後、テトラヒドロフランで

出証特2004-3101406

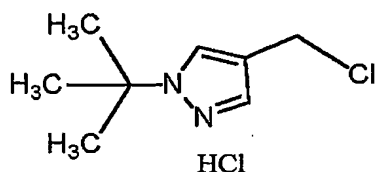
洗浄し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-*t*-ブチル-1*H*-ピラゾール-4-イルメタノール4.02 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.58 (9H, s)、4.59 (2H, d)、7.53 (1H, s)、7.54 (1H, s)

【0156】

参考製造例7-3

1-*t*-ブチル-4-(クロロメチル)-1*H*-ピラゾール塩酸塩(下式)



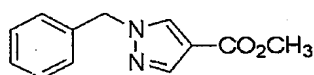
1-*t*-ブチル-1*H*-ピラゾール-4-イルメタノール0.77 gをジクロロメタン25 mlに溶解し、該溶液に塩化チオニル1.7 mlを加えた。室温で5時間攪拌後、減圧下濃縮し、1-*t*-ブチル-4-(クロロメチル)-1*H*-ピラゾール塩酸塩1.12 gを得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.50 (9H, s)、4.69 (2H, d)、7.51 (1H, s)、7.94 (1H, s)

【0157】

参考製造例8-1

1-ベンジル-1*H*-ピラゾール-4-カルボン酸メチル(下式)



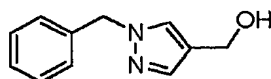
2-(ジメトキシメチル)-3-ヒドロキシアクリル酸メチルナトリウム塩18.68 gをエタノール80 mlに懸濁し、ベンジルヒドラジン2塩酸塩18.39 gを加えた後、70℃で7時間攪拌した。室温まで冷却した反応混合物に水100 mlを加え、減圧下100 mlまで濃縮した。濃縮液を酢酸エチルで抽出後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-ベンジル-1*H*-ピラゾール-4-カルボン酸メチル7.39 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 3.08 (3H, s)、5.30 (2H, s)、7.23-7.39 (5H, m)、7.85 (1H, s)、7.94 (1H, s)

【0158】

参考製造例8-2

1-ベンジル-1*H*-ピラゾール-4-イルメタノール(下式)



窒素雰囲気下、リチウムアルミニウムヒドリド1.44 gを乾燥テトラヒドロフラン100 mlに懸濁し、反応液中に0℃で攪拌しながらテトラヒドロフラン50 mlに溶解した1-ベンジル-1*H*-ピラゾール-4-カルボン酸メチル7.39 gを30分間かけて滴下した。滴下後、室温で5時間攪拌した反応混合物を0℃に冷却した後、1モル/L水酸化カリウム水溶液15 mlを滴下した。沈殿をろ過した後、テトラヒドロフランで洗浄し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-ベンジル-1*H*-ピラゾール-4-イルメタノール6.32 gを得た。

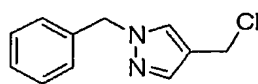
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 4.56 (2H, s)、5.27 (2H, s)、7.21-7.25 (2H, m)、7.28-7.37 (4H, m)、7.

53 (1H, s)

【0159】

参考製造例 8-3

1-ベンジル-4-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩(下式)



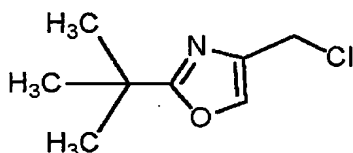
HCl

1-ベンジル-1H-ピラゾール-4-イルメタノール 1.88 g をジクロロメタン 30 ml に溶解し、該混合液に塩化チオニル 2.1 ml を加えた。室温で 5 時間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-ベンジル-4-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 2.39 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

【0160】

参考製造例 9

4-(クロロメチル)-2-t-ブチル-1,3-オキサゾール(下式)



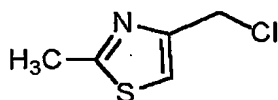
上記化合物は WO 97 40009 に記載の方法にて製造することができる。

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.41 (9H, s), 4.50 (2H, s), 7.55 (1H, s)

【0161】

参考製造例 10

4-(クロロメチル)-2-t-ブチル-1,3-オキサゾール(下式)

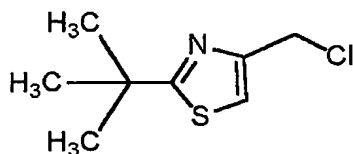


上記化合物は DE 19848306 号に記載の方法にて製造することができる。

【0162】

参考製造例 11

4-(クロロメチル)-2-t-ブチル-1,3-オキサゾール(下式)



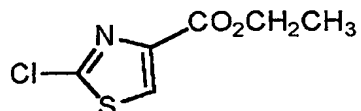
上記化合物は参考製造例 10 の方法に準じて合成することができる

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.44 (9H, s), 4.68 (2H, s), 7.16 (1H, s)

【0163】

参考製造例 12-1

2-クロロ-1,3-チアゾール-4-カルボン酸エチル(下式)



上記化合物は J. Heterocyclic Chem., 26, 1643 (1989)

出証特 2004-3101406

)に記載の方法にて2-アミノ-4-チアゾリルカルボン酸エチルを製造し、これを用いて以下に記載する方法にて製造することができる。

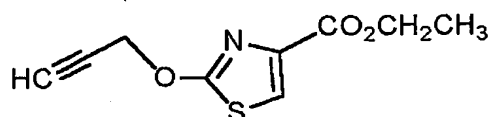
2-アミノ-1,3-チアゾール-4-カルボン酸エチル15.0gを水400ml中に入れ、さらに濃硫酸500g、硫酸銅29.2g及び塩化ナトリウム23.0gを加え、-10℃まで攪拌しながら冷却した。そこへ亜硝酸ナトリウム14.8gを55mlの水に溶解して調製した溶液を内温0℃以下に保つように滴下した。0℃で30分間攪拌後、室温に上げ、さらに30分間攪拌する。反応液を酢酸エチルで抽出し、有機層を30%アンモニア水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下濃縮することで得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、2-クロロ-1,3-チアゾール-4-カルボン酸エチルを9.0g得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.41 (3H, t)、4.42 (2H, q)、8.08 (1H, s)

【0164】

参考製造例12-2

2-(2-プロピニルオキシ)-1,3-チアゾール-4-カルボン酸エチル (下式)



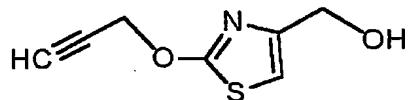
プロパルギルアルコール0.20gを乾燥テトラヒドロフラン20mlに溶解し、室温で攪拌しながら該混合液に60%水素化ナトリウム0.13gを少しずつ加えた。その後、室温で1時間攪拌した反応液中に2-クロロ-4-チアゾリルカルボン酸エチルエステル0.50gを、少しずつ加えた。室温で3時間攪拌した後、反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、MTBEで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、2-(2-プロピニルオキシ)-1,3-チアゾール-4-カルボン酸エチル0.33gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.38 (3H, t)、2.61 (1H, s)、4.38 (2H, q)、5.14 (2H, s)、7.62 (1H, s)

【0165】

参考製造例12-3

[2-(2-プロピニルオキシ)-1,3-チアゾール-4-イル]メタノール (下式)



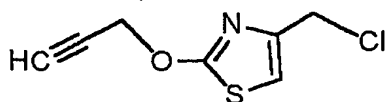
窒素雰囲気下、2-(2-プロピニルオキシ)-1,3-チアゾール-4-カルボン酸エチル0.30gを無水テトラヒドロフラン10ml中に溶解し、0℃にて攪拌する。ジイソブチルアルミニウムヒドライドのトルエン溶液(1モル/L)3.3ml滴下し、0℃で1時間攪拌した。反応液を飽和食塩水中に加え、酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮することで[2-(2-プロピニルオキシ)-1,3-チアゾール-4-イル]メタノールを0.22g得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 2.06 (1H, br)、2.57 (1H, s)、4.57 (2H, d)、5.03 (2H, s)、6.59 (1H, s)

【0166】

参考製造例12-4

4-(クロロメチル)-2-(2-プロピニルオキシ)-1,3-チアゾール (下式)

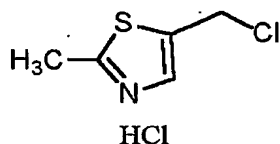


[2-(2-プロピニルオキシ)-チアゾール-4-イル]メタノール 0.20 g をクロロホルム 5 ml 中に溶解し、該混合液を塩化チオニル 0.2 g を加え、1 時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却し、減圧下濃縮し、4-(クロロメチル)-2-(2-プロピニルオキシ)-チアゾール 0.30 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

【0167】

参考製造例 13

5-(クロロメチル)-2-t-ブチル-1,3-チアジアゾール塩酸塩(下式)



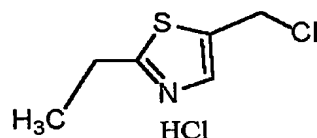
上記化合物は特開 2001-58979 号に記載の方法に準じて製造することができる。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 3.15 (3H, s), 4.83 (2H, s), 8.05 (1H, s)

【0168】

参考製造例 14

5-(クロロメチル)-2-t-ブチル-1,3-チアジアゾール塩酸塩(下式)



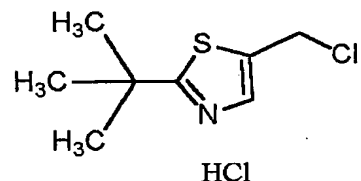
上記化合物は参考製造例 13 の方法に準じて製造することができる。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.54 (3H, t), 3.45 (2H, q), 4.81 (2H, s), 8.01 (1H, s)

【0169】

参考製造例 15

5-(クロロメチル)-2-t-ブチル-1,3-チアジアゾール塩酸塩(下式)



上記化合物は参考製造例 13 の方法に準じて製造することができる。

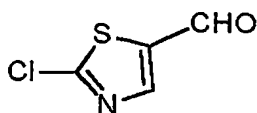
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.64 (9H, s), 4.80 (2H, s), 6.61 (1H, br. s), 8.01 (1H, s)

【0170】

参考製造例 16-1

2-クロロ-1,3-チアゾール-5-カルボアルデヒド(下式)



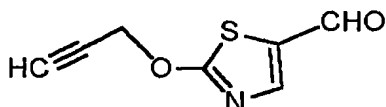


上記化合物は J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 329 (1990) に記載の方法にて製造することができる。

【0171】

参考製造例 16-2

2-(2-プロピニルオキシ)-1,3-チアゾール-5-カルボアルデヒド (下式)

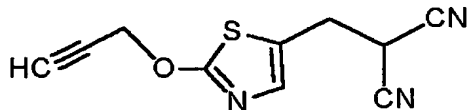


プロパルギルアルコール 0.37 g を乾燥テトラヒドロフラン 100 ml に溶解し、室温で攪拌しながら該溶液に 60% 水素化ナトリウム 0.9 g を少しずつ加えた。室温で 1 時間攪拌した反応液中に 2-クロロ-1,3-チアゾール-5-カルボアルデヒド 3.0 g を少しずつ加え、室温で 3 時間攪拌した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、MTBE で抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、2-(2-プロピニルオキシ)-1,3-チアゾール-5-カルボアルデヒド 1.44 g を得た。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)) : 2.64 (1H, s)、5.13 (2H, s)、7.87 (1H, s)、9.84 (1H, s)

【0172】

参考製造例 16-3

{[2-(2-プロピニルオキシ)-1,3-チアゾール-5-イル]メチル}マロノニトリル (下式)



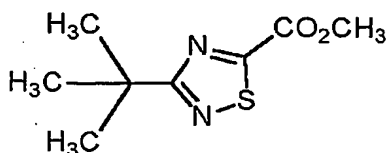
2-(2-プロピニルオキシ)-1,3-チアゾール-5-カルボアルデヒド 1.4 g を 6 ml 水および 14 ml エタノールの混合溶媒中に溶解し、室温で攪拌した。該溶液にマロノニトリル 0.56 g を滴下し、室温で 3 時間攪拌した。得られた混合液をろ過し、ケーキをエタノール 5 ml ずつ用い 2 回洗浄した後、減圧下乾燥を行うことで {[2-(2-プロピニルオキシ)-1,3-チアゾール-5-イル]メチリデン}マロノニトリル 1.55 g 得た。該メチリデン化合物をエタノール 20 ml に溶解し、0℃で攪拌しながら該混合液に水素化ホウ素ナトリウム 0.09 g をエタノール 1 ml に懸濁した溶液を滴下した。室温で 1 時間攪拌した後、反応混合物に 3% 塩酸 10 ml を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、{[2-(2-プロピニルオキシ)-1,3-チアゾール-5-イル]メチル} 1.55 g 得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)) : 2.61 (1H, s)、3.39 (2H, d)、3.94 (1H, t)、5.04 (2H, s)、7.13 (1H, s)

【0173】

参考製造例 17-1

3-t-ブチル-1,2,4-チアジアゾール-5-カルボン酸メチル (下式)



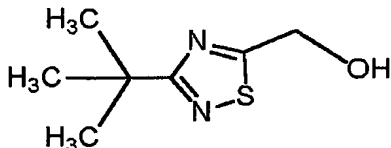
上記化合物はWO01055136に記載の方法にて製造することができる。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.51 (9H, s), 4.02 (3H, s)

【0174】

参考製造例17-2

3-tert-ブチル-1, 2, 4-チアジアゾール-5-イルメタノール (下式)



3-tert-ブチル-1, 2, 4-チアジアゾール-5-カルボン酸メチル 0.96 g をジクロロメタン 48 ml に溶解した後、窒素雰囲気下、 $-78^\circ\text{C}$  に冷却した。ジイソブチルアルミニウムヒドリドのトルエン溶液 (1 モル/L) 11 ml を加えた。 $0^\circ\text{C}$  で3時間攪拌した反応混合物に1 モル/L 塩酸 10 ml を加え、10分間攪拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 50 ml を加えた。反応混合液をクロロホルムで抽出した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-tert-ブチル-1, 2, 4-チアジアゾール-5-イルメタノール 0.56 g を得た。

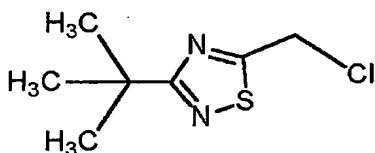
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.43 (9H, s), 5.09 (2H, s)

【0175】

参考製造例17-3

3-tert-ブチル-5-(クロロメチル)-1, 2, 4-チアジアゾール塩酸塩 (下式)

HCl



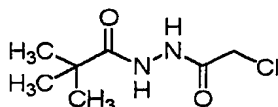
3-tert-ブチル-1, 2, 4-チアジアゾール-5-メタノール 0.71 g をジクロロメタン 20 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 1.4 ml を加え、室温で4時間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、3-tert-ブチル-5-(クロロメチル)-1, 2, 4-チアジアゾール塩酸塩 0.76 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.42 (9H, s), 4.91 (2H, s)

【0176】

参考製造例18-1

N'- (クロロアセチル) -2, 2-ジメチルプロパノヒドラジド (下式)



窒素雰囲気下、 $0^\circ\text{C}$  で2, 2-ジメチルプロパノヒドラジド 2.86 g を乾燥テトラヒ

出証特2004-3101406

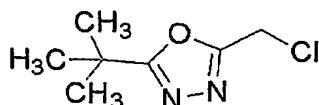
ドロフランに溶解し、該溶液にクロロアセチルクロリド 2.78 g を加えた。室温で 18 時間攪拌した反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、N'-(クロロアセチル)-2,2-ジメチルプロパノヒドラジド 2.58 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.27 (9H, s)、4.77 (2H, s)、8.58 (1H, br. s)、9.55 (1H, br. s)

【0177】

参考製造例 18-2

2-*t*-ブチル-5-(クロロメチル)-1,3,4-オキサジアゾール(下式)



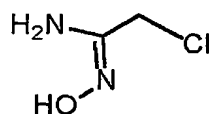
N'-(クロロアセチル)-2,2-ジメチルプロパノヒドラジド 1.34 g とポリリン酸 6.6 g の混合物を 90℃ で 10 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した後、水 200 ml を加え、炭酸水素ナトリウムで中和した後、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、2-*t*-ブチル-5-(クロロメチル)-1,3,4-オキサジアゾール 1.12 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.47 (9H, s)、4.68 (2H, s)

【0178】

参考製造例 19-1

2-クロロ-N-ヒドロキシアセトアミジン(下式)



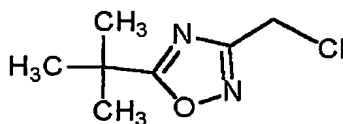
US 3956498 号公報記載の方法にて製造できる。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 4.05 (2H, s)、4.79 (2H, br. s)

【0179】

参考製造例 19-2

3-(クロロメチル)-5-*t*-ブチル-1,2,4-オキサジアゾール(下式)



2-クロロ-N-ヒドロキシアセトアミジン 5.0 g およびピバロイルクロリド 6.1 g を N,N-ジメチルホルムアミド 100 ml に溶解し、氷冷下にて該溶液にトリエチルアミン 5.6 g を滴下した。滴下終了後、130℃ まで加熱し、6 時間攪拌した。室温まで冷却した反応混合物に飽和食塩水を加えた。MTBE で抽出後、有機層を飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-(クロロメチル)-5-*t*-ブチル-1,2,4-オキサジアゾールを 7.0 g 得た。

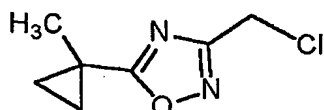
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.45 (9H, s)、4.56 (2H, s)

【0180】

参考製造例 20

3-(クロロメチル)-5-(1-メチルシクロプロピル)-1,2,4-オキサジアゾ

ール (下式)



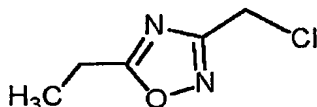
2-クロロ-N-ヒドロキシアセトアミジン2.75gおよび1-メチルシクロプロパンカルボニルクロリド3.0gをN,N-ジメチルホルムアミド50mlに溶解し、氷冷下にて該溶液にトリエチルアミン2.8gを滴下した。滴下終了後、130℃まで加熱し、6時間攪拌した。反応終了後室温まで冷却した反応混合物に飽和食塩水を加えた。MTBEで抽出後、有機層を飽和食塩水で洗浄する。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-(クロロメチル)-5-(1-メチルシクロプロピル)-1,2,4-オキサジアゾールを0.97g得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.01-1.06 (2H, m)、1.43-1.47 (2H, m)、1.58 (3H, s)、4.54 (2H, s)

【0181】

参考製造例21

3-(クロロメチル)-5-エチル-1,2,4-オキサジアゾール (下式)



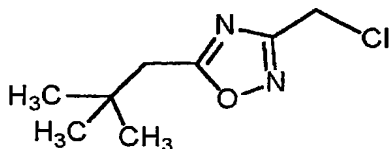
2-クロロ-N-ヒドロキシアセトアミジン2.0gおよびプロピオニルクロリド1.80gをN,N-ジメチルホルムアミド50mlに溶解し、氷冷下にて該溶液にトリエチルアミン2.05gを滴下した。滴下終了後、130℃まで加熱し、5時間攪拌した。室温まで冷却した反応混合物に飽和食塩水を加えた。MTBEで抽出した後、有機層を飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-(クロロメチル)-5-エチル-1,2,4-オキサジアゾールを0.62g得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.42 (3H, t)、2.92 (2H, q)、4.59 (2H, s)

【0182】

参考製造例22

3-(クロロメチル)-5-(2,2-ジメチルプロピル)-1,2,4-オキサジアゾール (下式)



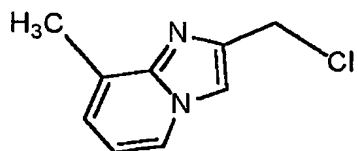
2-クロロ-N-ヒドロキシアセトアミジン2.0gおよび3,3-ジメチルブチリルクロリド2.60gをN,N-ジメチルホルムアミド30mlに溶解し、氷冷下にて該溶液にトリエチルアミン2.05gを滴下した。滴下終了後、130℃まで加熱し、5時間攪拌した。室温まで冷却した反応混合物に飽和食塩水を加えた。MTBEで抽出した後、有機層を飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-(クロロメチル)-5-(2,2-ジメチルプロピル)-1,2,4-オキサジアゾールを0.28g得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 1.05 (9H, s)、2.82 (2H, s)、4.60 (2H, s)

## 【0183】

## 参考製造例23

2-(クロロメチル)-8-メチルイミダゾ[1,2-a]ピリジン(下式)



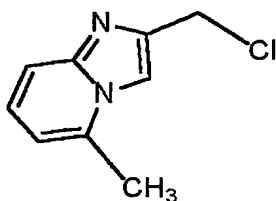
1,3-ジクロロアセトン3.81gおよび2-アミノ-3-メチルピリジン3.24gをエタノール30mlに溶解し、5時間加熱還流した。溶液を室温まで冷却し、減圧下濃縮した。残渣に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50mlを加え、酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製したのち、ヘキサン-MTBEで再結晶し、下式で示される2-(クロロメチル)-8-メチルイミダゾ[1,2-a]ピリジン1.52gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 2.60 (3H, s), 4.80 (2H, s), 6.68 (1H, t), 6.96 (1H, dd), 7.61 (1H, s), 7.93 (1H, d)

## 【0184】

## 参考製造例24

2-(クロロメチル)-5-メチルイミダゾ[1,2-a]ピリジン(下式)



1,3-ジクロロアセトン3.81gおよび2-アミノ-6-メチルピリジン3.24gをエタノール30mlに溶解し、5時間加熱還流した。溶液を室温まで冷却し、減圧下濃縮した。残渣に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50mlを加え、酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製したのち、ヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される2-(クロロメチル)-5-メチルイミダゾ[1,2-a]ピリジン1.67gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)) : 2.58 (3H, s), 4.80 (2H, s), 6.62 (1H, dd), 7.15 (1H, dd), 7.47 (1H, d), 7.52 (1H, s)

## 【0185】

次に製剤例を示す。なお、部は重量部を表す。また、本発明化合物は前記の化合物番号で表す。

## 【0186】

## 製剤例1

本発明化合物(1)~(29)9部を、キシレン37.5部およびジメチルホルムアミド37.5部に溶解し、これにポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル10部およびドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム6部を加え、よく攪拌混合して乳剤を得る。

## 【0187】

## 製剤例2

本発明化合物(1)~(29)40部にソルポール5060(東邦化学登録商標名)5部を加え、よく混合して、カープレックス#80(塩野義製薬登録商標名、合成含水酸化ケイ素微粉末)32部、300メッシュ珪藻土23部を加え、ジュースミキサーで混合して、水和剤を得る。

## 【0188】

## 製剤例 3

本発明化合物(1)～(29) 3部、合成含水酸化珪素微粉末5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部、ベントナイト30部およびクレー57部を加え、よく攪拌混合し、ついでこれらの混合物に適量の水を加え、さらに攪拌し、増粒機で製粒し、通風乾燥して粒剤を得る。

## 【0189】

## 製剤例 4

本発明化合物(1)～(29) 4.5部、合成含水酸化珪素微粉末1部、凝集剤としてドリレスB(三共社製)1部、クレー7部を乳鉢でよく混合した後にジュースミキサーで攪拌混合する。得られた混合物にカットクレー86.5部を加えて、充分攪拌混合し、粉剤を得る。

## 【0190】

## 製剤例 5

本発明化合物(1)～(29) 10部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム塩50部を含むホワイトカーボン35部及び水55部を混合し、湿式粉碎法で微粉碎することにより、製剤を得る。

## 【0191】

## 製剤例 6

本発明化合物(1)～(29) 0.5部をジクロロメタン10部に溶解し、これをアイソパーM(イソパラフィン:エクソン化学登録商標名)89.5部に混合して油剤を得る。

## 【0192】

## 製剤例 7

本発明化合物(1)～(29) 0.1部、ネオチオゾール(中央化成株式会社)49.9部をエアゾール缶に入れ、エアゾールバルブを装着した後、25部のジメチルエーテル及び25部のLPGを充填し、振とうを加え、アクチュエータを装着することにより油性エアゾールを得る。

## 【0193】

## 製剤例 8

本発明化合物(1)～(29) 0.6部、BHT0.01部、キシレン5部、脱臭灯油3.39部および乳化剤「アトモス300(アトモスケミカル社登録商標名)」1部を混合溶解したものと、蒸留水50部とをエアゾール容器に充填し、バルブ部分を取り付け、該バルブを通じて噴射剤(LPG)40部を加圧充填して、水性エアゾールを得る。

## 【0194】

次に、本発明化合物が有害生物防除組成物の有効成分として有効であることを試験例により示す。なお、本発明化合物は前記の化合物番号で表す。

## 【0195】

## 試験例 1

製剤例5により得られた供試化合物の製剤を有効成分濃度が500ppmとなるように希釈し、試験用薬液を調製した。

一方、ポリエチレンカップに培土ボンソル2号(住友化学工業(株)製)50gを入れて種子を10～15粒播種し、第2本葉が展開するまで生育させた後、高さを5cmに切り揃えたイネに対し、上記のように調製した試験用薬液を20ml/カップの割合で散布した。イネに散布処理された薬液が乾燥した後、供試虫逃亡防止のためのプラスチックカップに入れ、トビイロウンカの初齢幼虫を30頭放して蓋をし、その後温室内(25℃)に静置した。トビイロウンカの幼虫を放してから6日後に当該イネに寄生するトビイロウンカの数を調査した。

その結果、本発明化合物(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(8)、(9)、(11)、(12)、(13)、(15)、(16)、(17)、(18)、(

19)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)及び(29)の処理において、寄生する虫数は3頭以下であった。

【0196】

#### 試験例2

製剤例5により得られた供試化合物の製剤を有効成分濃度が500ppmとなるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

一方、ポリエチレンカップにキュウリを植え、第1本葉が展開するまで生育させ、そこにワタアブラムシ約20頭を寄生させた。1日後、そのキュウリに上記の試験用薬液を20ml/カップの割合で散布した。散布6日後にワタアブラムシの数を調査した。

その結果、本発明化合物(1)、(2)、(4)、(5)、(6)、(8)、(11)、(15)、(17)、(19)、(24)、(25)及び(27)の処理においては各々処理6日後に寄生する虫数は3頭以下であった。

【0197】

#### 試験例3

製剤例5により得られた供試化合物の製剤を有効成分濃度が500ppmとなるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

直径5.5cmのポリエチレンカップの底に同大の濾紙を敷き、上記試験用薬液0.7mlを濾紙上に滴下し、餌としてショ糖30mgを均一に入れた。該ポリエチレンカップ内にイエバエ(*Musca domestica*)雌成虫10頭を放ち、蓋をした。24時間後にイエバエの生死を調査し死虫率を求めた。

その結果、本発明化合物(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)及び(27)の処理においては死虫率90%以上を示した。

【0198】

#### 試験例4

製剤例5により得られた供試化合物の製剤を有効成分濃度が500ppmとなるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

直径5.5cmのポリエチレンカップの底に同大の濾紙を敷き、上記試験用薬液0.7mlを濾紙上に滴下し、餌としてショ糖30mgを均一に入れた。該ポリエチレンカップ内にチャバネゴキブリ(*Blattella germanica*)雄成虫2頭を放ち、蓋をした。6日後にチャバネゴキブリの生死を調査し死虫率を求めた。

その結果、本発明化合物(2)、(4)、(5)、(6)、(8)、(9)、(11)、(12)、(13)、(15)、(17)、(18)、(19)、(21)、(24)、(25)、(26)及び(27)の処理においては死虫率100%を示した。

【0199】

#### 試験例5

製剤例5により得られた供試化合物の製剤を有効成分濃度が500ppmとなるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

上記試験用薬液0.7mlをイオン交換水100mlに加えた(有効成分濃度3.5ppm)。該液中にアカイエカ(*Culex pipiens pallens*)終令幼虫20頭を放ち、1日後にその生死を調査し死虫率を求めた。

その結果、本発明化合物(1)、(2)、(4)、(5)、(6)、(8)、(9)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)及び(27)の処理においては死虫率95%以上を示した。

【書類名】 要約書

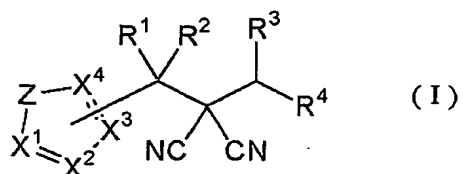
【要約】

【課題】

有害生物に対して、優れた防除効力を有する化合物を提供すること。

【解決手段】

式 (I)



〔式中、 $R^1$  はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基等を表し、 $R^2$  はシアノ基、水素原子等を表し、 $R^3$  及び $R^4$  は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、水素原子等を表し、Zは酸素原子、硫黄原子等を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及び $X^4$  は各々、窒素原子又は $CR^5$ を表し、 $R^5$  はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等を表す。〕で示されるマロノニトリル化合物を含有する有害生物防除剤は、有害昆虫類並びに有害ダニ類等の有害節足動物類及び有害線虫類等の有害生物に対して優れた防除効力を有する

【選択図】 なし



特願 2004-009149

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2004年10月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住所 東京都中央区新川二丁目27番1号  
氏名 住友化学株式会社